

分级孔结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备及性能

陈建军^{*,1} 李永宇¹ 崔天露² 史妍¹ 王荣荣¹ 刘新明¹ 刘果¹ 陈可可¹

(¹ 郑州师范学院化学化工学院, 郑州 450044)

(² 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要: 以单分散 SiO_2 为模板, 通过简单的一步煅烧法制备具有分级孔结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。与体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, 分级孔结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 不仅可见光吸收性能和比表面积得到提高, 而且更有利于光生电子-空穴的分离。此外, 具有分级孔结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有明显增强的可见光驱动的光催化产氢活性, 当 SiO_2 和二氰二胺质量比为 1:1 时, 制备所得 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{C}_3\text{N}_4\text{-}2)$ 产氢速率几乎是体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 18 倍。

关键词: 光催化; 氮化碳; 分级孔; 制氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)05-0835-06

DOI: 10.11862/CJIC.2020.095

Preparation and Properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Photocatalysts with Hierarchical Porous Structure

CHEN Jian-Jun^{*,1} LI Yong-Yu¹ CUI Tian-Lu² SHI Yan¹

WANG Rong-Rong¹ LIU Xin-Ming¹ LIU Guo¹ CHEN Ke-Ke¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

(²Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with hierarchical porous structure was synthesized through a simple one-step calcination method by using monodisperse silica as a template. In comparison with the bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, the hierarchical porous structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ not only improved the visible light absorption performance and specific surface area, but also facilitated the separation of photogenerated electron-holes. Moreover, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with hierarchical pore structure has significantly enhanced visible light-driven photocatalytic hydrogen production activity. When the mass ratio of SiO_2 and dicyandiamine was 1:1, the obtained $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{C}_3\text{N}_4\text{-}2$) exhibited obviously enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for H_2 evolution, and its hydrogen production rate was nearly 18 times that of bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

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

0 引言

从日本科学家发现 TiO_2 半导体作为电极和催化剂能够光解水制氢和降解有机污染物以来, 半导体光催化技术研究就受到越来越多的关注^[1-3]。然而,

TiO_2 在实际使用中有一定的局限性, 其带隙较窄(3.2 eV), 只能吸收太阳光 5% 的紫外光, 而不能吸收可见光。因此, 为了进一步提高太阳能利用率, 研究者开发了一些新型的半导体光催化剂, 包括金属氧化物、硫化物、氮化物、磷化物及其复合物等^[4-6]。针对这些

收稿日期: 2019-11-05。收修改稿日期: 2020-03-06。

国家自然科学基金(No.21701149)、河南省科技攻关项目(No.182102210563)、郑州师范学院环境催化创新团队(No.702010)、郑州师范学院大学生创新性实验计划(No.DCZ2018006)和郑州师范学院青年骨干教师培养计划(No.201803)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jianjunch82612@163.com

材料,人们已经开展了几十年的研究,大多数是通过复合氧化物,构成 Z 型复合光催化系统^[7-10]。但是,这些材料大多数都含有稀有金属元素,价格一般都很贵,极难实现大规模生产。因此,开发新型、环保又廉价的光催化材料是目前研究的热点。2009 年,研究者发现了一种石墨相碳氮化合物(g-C₃N₄),这种材料带隙为 2.7 eV,能够在可见光下将水分解为氢气。同时该非金属材料具有无毒、低成本,并且在反应中保持稳定的优势^[11],引起了人们的广泛关注。然而 g-C₃N₄ 在应用过程中还表现出一些局限性:比表面积较小,在 450 nm 以上的光吸收能力比较弱,在光催化过程中电子和空穴容易复合,它们严重影响了 g-C₃N₄ 的光催化性能。研究者通过原子掺杂,负载贵金属,和其它半导体形成异质结及结构修饰(制备纳米片、纳米管、纳米球和光子晶体)的方法来改善其光催化活性^[12-21]。

基于目前研究现状,我们设想从结构方面进一步改善其光催化性能。分级孔结构不仅能够延长光传播的路径,增强光的吸收,而且还能够作为光生电荷的陷阱,抑制光生电子-空穴复合,同时具有较大的比表面积。因此,为了进一步提高 g-C₃N₄ 的光催化效率,需要赋予其独特的分级孔结构。我们以单分散 SiO₂ 为模板,通过一步简单的煅烧方法合成具有分级孔结构 g-C₃N₄。对材料的光降解有机染料和光解水制氢性能进行了研究,同时对光催化活性的影响机制进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸四乙酯、二氰二胺、氟化氢铵、无水乙醇和氨水均购于国药集团化学试剂有限公司;所用试剂均为分析纯;蒸馏水自制。

所用仪器有:美国 Thermo Nicolet 公司 FTIR-2000 型傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR);日本理学公司 Ultima IV 型的 X 射线衍射仪(XRD),Cu K α 靶,波长为 0.154 06 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 10°·min⁻¹。德国 ZEISS 公司 SIGMA 500/VP 型场发射扫描电镜(SEM),加速电压为 15 kV;美国康塔仪器有限公司 Autosorb iQ 型吸附分析仪;安捷伦科技有限公司 Cary-5000 型紫外-可见分光光度计(其中参比物为固体硫酸钡,扫描波长范围为 200~800 nm);日本日立高新技术公司 F-4600 型荧光光谱仪;上海辰

华仪器有限公司 CHI660E 型电化学工作站。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 单分散 SiO₂ 球的制备

将 180 mL 的无水乙醇、20 mL 蒸馏水和 8 mL 浓氨水(28%(w/w))依次加入 250 mL 的圆底烧瓶中,搅拌均匀后,40 °C 下水浴加热。然后依次滴加 8 mL 正硅酸四乙酯和 20 mL 无水乙醇,滴加完成后,继续恒温水浴 4 h。得到的乳白色溶液在 80 °C 下蒸发烘干,得到白色粉末即为单分散 SiO₂ 球。

1.2.2 体相 g-C₃N₄ 的制备

取适量的二氰二胺于瓷舟中,在 N₂ 氛围下 550 °C 煅烧 2 h,得到体相 g-C₃N₄。

1.2.3 复合材料 SiO₂/g-C₃N₄ 的制备

将制备得到的单分散 SiO₂ 球与二氰二胺按不同比例混合,研磨均匀后放入管式炉中,在 N₂ 氛围下 550 °C 煅烧 2 h,即可得到不同比例的复合材料。

1.2.4 分级孔 g-C₃N₄ 的制备

将不同比例制备的 SiO₂/g-C₃N₄ 复合材料,浸泡在 4 mol·L⁻¹ 的氟化氢铵溶液中 24 h,然后用蒸馏水洗涤到中性,最后用无水乙醇洗涤并烘干。

按照上述步骤,按单分散 SiO₂ 球和二氰二胺质量比为 1:2、1:1、2:1 来制备分级孔结构的 g-C₃N₄,定义为 C₃N₄-1、C₃N₄-2 和 C₃N₄-3。

1.3 光电化学测试

使用 300 W 氙灯作为光源,以 Pt 电极为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,电解质为 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 的溶液作为电解质溶液形成三电极体系,对样品进行光电流测试。

1.4 可见光下光催化降解性能测试

0.1 g 的催化剂加入到 100 mL 1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的甲基橙(MO)溶液中,在黑暗的条件下搅拌 30 min 后取样,打开氙灯(采用 420 nm 的滤光片获得所需的可见光),每隔 20 min 取一次样,开灯后共取 5 次样,每次取样 8 mL,最后将所有样品进行离心分离,采用紫外可见分光光度计对上清液在 $\lambda=464$ nm 处的吸光度进行测定,并且根据朗伯-比尔定律计算催化剂的降解率。

1.5 光解水产氢性能

使用 CEL-SPH2N 型光解水系统评估样品的光催化产氢活性。在进行光催化反应之前,启动真空泵以抽空反应器和氢气循环路径中的空气。在催化反应期间,用循环冷凝水将反应保持在恒温,冷凝水温度设置为 6 °C。将 0.05 g 光催化剂分散在 100 mL

含有 10%(V/V)三乙醇胺(TEOA)的水中,然后加入 395 μL 10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氯铂酸溶液,将悬浮液抽真空以完全除去空气。使用 300 W 的 Xe 灯(具有 420 nm cut 滤光片)作为可见光源。热导检测器的气相色谱仪(GC-7920)以高纯度的氩气作为载气,每隔 1 h 自动取样。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同样品的 XRD 图,所有样品在 13.1° 和 27.7° 位置均出现 2 个明显的衍射峰。13.1° 处的峰对应三嗪结构的(100)面^[22],27.7° 处的峰对应于芳香体系中共轭双键的夹层堆叠形成的(002)面^[23]。这表明,体相 g-C₃N₄ 和分级孔结构的 g-C₃N₄ 都具有石墨相氮化碳晶体结构的特征。另外从图中可以看出,与分级孔结构的 g-C₃N₄ 相比,体相 g-C₃N₄ 有一些新的小峰存在,这可能是形成体相 g-C₃N₄ 过程中,存在微量低分子量的缩合产物^[24]。

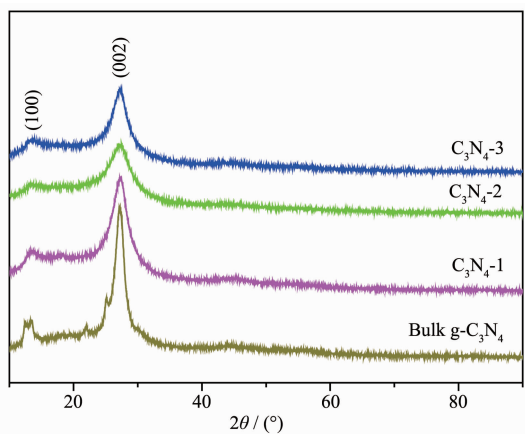


图 1 体相 g-C₃N₄、C₃N₄-1、C₃N₄-2 和 C₃N₄-3 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of bulk g-C₃N₄, C₃N₄-1, C₃N₄-2 and C₃N₄-3

2.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图 2 是不同样品的 FTIR 图谱,由图可知,所有样品的谱图没有明显的不同。在 800 cm^{-1} 处都出现

了三嗪结构的振动峰^[25];1 000~1 750 cm^{-1} 处出现的峰源于 g-C₃N₄ 中芳香族杂环中 C-N 键的伸缩振动;3 000~3 400 cm^{-1} 之间的宽峰来源于 C-OH 和 N-H 伸缩振动峰^[26]。这些结果与 XRD 分析结果一致,进一步证明最终产物是石墨相的 g-C₃N₄。

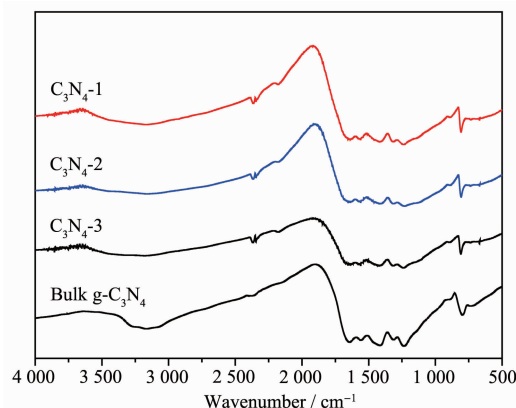


图 2 体相 g-C₃N₄、C₃N₄-1、C₃N₄-2 和 C₃N₄-3 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of bulk g-C₃N₄, C₃N₄-1, C₃N₄-2 and C₃N₄-3

2.3 微观结构的分析

图 3 为分级孔结构 g-C₃N₄ 的 SEM 图,由图可知,C₃N₄-1、C₃N₄-2 和 C₃N₄-3 都有大孔结构的存在,且大孔结构的尺寸在 285 nm 左右,和原始的 SiO₂ 球(图 3(a)中插图)的尺寸接近,证明了这些大孔是去除 SiO₂ 球后形成的。大孔的内部还有尺寸更小的介孔,与 C₃N₄-1、C₃N₄-3 相比,C₃N₄-2 的介孔结构最明显,尺寸在 20 nm 左右,这些介孔是在加热过程中二氰二胺分解产生的气体诱导形成的。

2.4 分级孔结构表征

样品的比表面积和孔体积通过氮吸附-脱附曲线来进行测定,结果如图 4(a)所示,体相 g-C₃N₄ 和具有分级孔结构的 g-C₃N₄ 都呈现出 IV 型的等温线,具有一个 H3 型的滞后环,表明催化剂中存在介孔。另外从孔径分布图(图 4(b))中可以看出,分级孔 g-C₃N₄ 孔径分布中心在 20 nm 处。通过计算可以得到样品

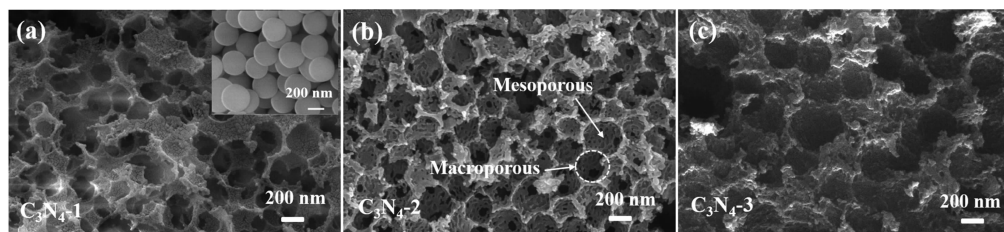


图 3 C₃N₄-1、C₃N₄-2 和 C₃N₄-3 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of C₃N₄-1, C₃N₄-2 and C₃N₄-3

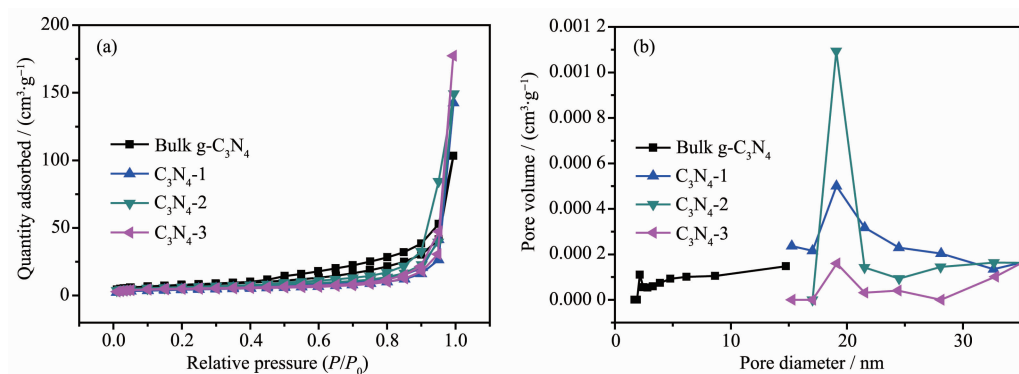


图 4 体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 C_3N_4 -1、 C_3N_4 -2 和 C_3N_4 -3 的 (a) 吸附-脱附等温线和 (b) 孔径分布图

Fig.4 (a) N_2 absorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$, C_3N_4 -1, C_3N_4 -2 and C_3N_4 -3

的比表面积和孔体积(表 1), 其中 C_3N_4 -2 具有最大的比表面积和孔体积, 高于 C_3N_4 -1、 C_3N_4 -3 和体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面积和孔体积。结合前面的 SEM 分析, 进一步证明了制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不仅具有除去 SiO_2 球后形成的大孔, 还有介孔的存在。这种分级大孔-介孔结构的存在能够为催化反应提供更多的反应位点, 有利于改善催化性能。

表 1 样品的表面积和孔体积

Table 1 Specific surface areas and pore volumes of the samples

Sample	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$	5	0.02
C_3N_4 -1	16	0.06
C_3N_4 -2	26	0.13
C_3N_4 -3	14	0.07

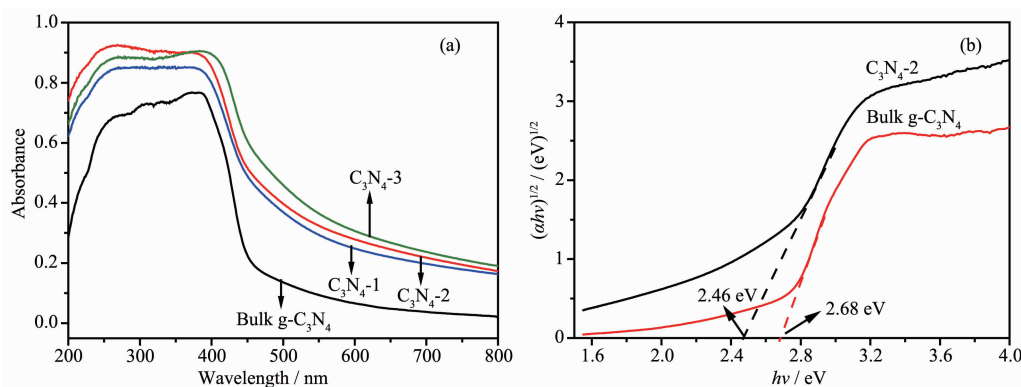


图 5 (a) 样品的紫外可见漫反射光谱; (b) 体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 C_3N_4 -2 能带间隙图

Fig.5 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples; (b) Energy band-gap spectra of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and C_3N_4 -2

2.6 催化剂的光电性质分析

光生电子与空穴的产生和复合在光催化的第二阶段进行, 可通过荧光发射光谱(PL)来分析光生空穴与电子的复合率。图 6 为体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和具有分级

2.5 光吸收性能分析

光催化的第一个阶段是吸光, 所以材料对光的吸收性能是影响光催化性能的一个重要因素。图 5 (a) 是不同样品的紫外可见吸收光谱图, 从图中可以看出, 体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和分级孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 吸收边都在 500 nm 左右, 表明两者都能吸收可见光。与体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 具有分级孔结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光吸收强度有了明显的增强, 可能是因为当光进入分级孔结构以后, 能够不断的反射和散射, 延长了传播路径, 因而有利于光的吸收。光吸收能力强, 能产生更多的光生载流子, 提供更多的催化活性中心, 有利于光催化性能的提高。另外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的相应能带隙可以根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的 Tauc 图得到, 如图 5(b) 所示。体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 C_3N_4 -2 的带隙分别为 2.68 和 2.46 eV, 禁带宽度变窄, 这可能是分级孔结构的存在导致的^[27]。

孔结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 PL 谱图, 激发波长为 380 nm。由图 6 可知, 具有分级孔结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的荧光强度明显弱于体相氮化碳, 其中 C_3N_4 -2 的荧光强度最弱, 可能是分级孔结构能够作为光生电荷的陷阱, 进而抑制

光生电子和空穴的复合,产生更多的催化活性中心,从而有利于光催化性能的改善^[28]。

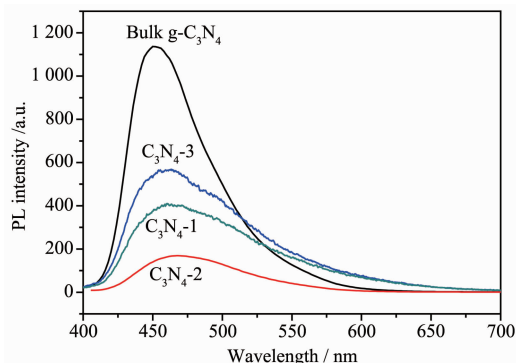


图6 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-1}$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-3}$ 的 PL 发射谱图

Fig.6 PL emission spectra of bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-1}$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ and $\text{C}_3\text{N}_4\text{-3}$

光电流测试同样可以用来评估光生-空穴对的分离效率,样品的光电性能变化趋势如图7所示。光电流越大说明催化剂电子和空穴越不容易复合,也

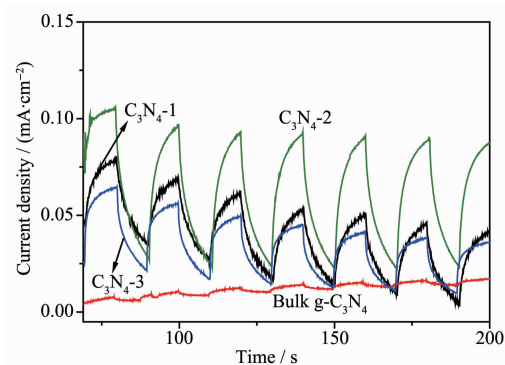


图7 可见光照射下体相 C_3N_4 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-1}$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-3}$ 的光电响应图

Fig.7 Transient photocurrent responses of bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-1}$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ and $\text{C}_3\text{N}_4\text{-3}$ under visible light irradiation

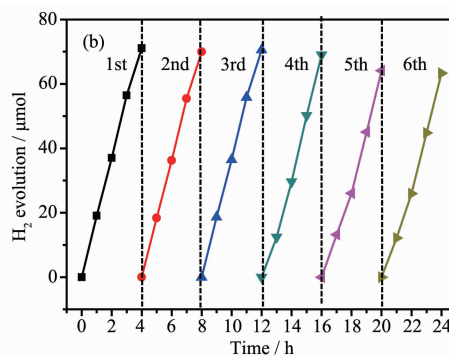
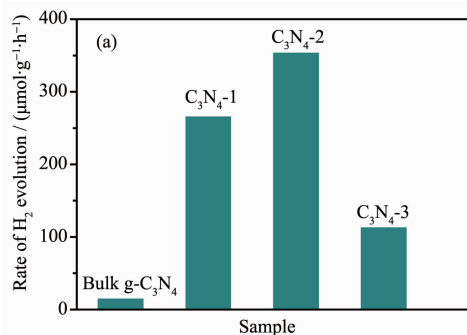


图9 (a) 样品的光解水制氢性能; (b) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 的产氢稳定性

Fig.9 (a) Hydrogen evolution rate of different samples in photolysis of water; (b) Stability test of H_2 evolution on $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$

就是电子和空穴分离效率越好。由图可知,与体相 C_3N_4 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-1}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-3}$ 相比, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 光电流强度最大,说明 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 电子和空穴的分离效率最好。结合 PL 测试可知分级孔结构有利于光生电子和空穴的分离,进而有利于光催化活性的提高。

2.7 光催化性能分析

通过可见光下降解 MO(图8)和产氢的活性(图9)来评价催化剂的性能。从图8中可看出光催化反应分为暗反应和光反应阶段,暗反应阶段吸光度的下降主要是吸附作用引起的,其中 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 具有最强的吸附效果,这是因为 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 具有最大的比表面积和孔体积。开灯后是属于光反应阶段,与体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 降解率(20%)相比,分级孔结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的可见光降解 MO 的性能都有所增强,尤其是 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$,在 100 min 内,对 MO 的降解率达到 60%。

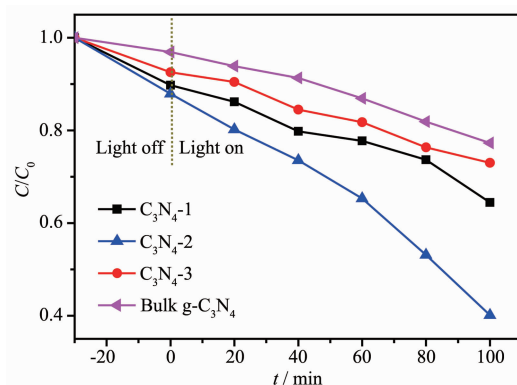


图8 催化剂在可见光下对 MO 的光降解曲线

Fig.8 Photocatalytic degradation activity of MO by different samples under visible light irradiation

图9为催化剂在可见光照射下的光催化产氢性能。从图9(a)中可以看出,与体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,大孔-介孔结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的产氢速率有了明显的增强,其中 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ 呈现最优的产氢速率,达到了 $352 \mu\text{mol} \cdot$

$\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产氢速率($20 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的近 18 倍。催化剂的稳定性也是评价其性能的重要因素, 因此通过循环实验对其稳定性进行了测试。图 9 (b)为 C_3N_4 -2 的循环实验结果, 在反应条件不变的情况下, 进行 6 次产氢循环实验后, 其产氢量并没有明显的减少, 说明催化剂相对比较稳定。可见光下 C_3N_4 -2 光催化活性高的原因是其具有较好的分级大孔-介孔结构(图 10)。首先, 该结构有较大的比表面积和孔体积, 能够提供更多的吸附和光反应中心; 其次, 分级大孔-介孔结构有利于改善材料的光吸收性能, 进而提供更多的反应活性基团; 再次, 分级大孔-介孔结构还有助于促进光生载流子的分离, 产生更多的反应中心。

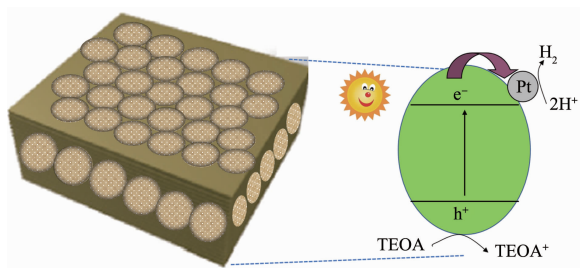


图 10 光催化制氢反应中 C_3N_4 -2 上的光生电荷分离过程

Fig.10 Photogenerated charge-separation process on C_3N_4 -2 for photocatalytic hydrogen evolution reaction

3 结 论

以单分散 SiO_2 微球作为模板, 通过简单的一步煅烧法处理制备了具有分级孔结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。与体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 分级孔结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下降解有机污染物和产氢活性得到了显著增强。其中, C_3N_4 -2 的产氢速率($352 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)约是体相氮化碳产氢速率的 18 倍。催化活性高的原因是分级孔结构不仅具有相对大的比表面积, 还有利于光的吸收和电子空穴的分离。本工作为合成高性能的非金属材料光催化材料提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] Fujishima A K, Honda K E. *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] Gaya U I, Abdullah A H. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2008**,**9**(1):1-12
- [4] Chen X B, Shen S H, Mao S S, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**(11):6503-6570
- [5] Kudo A, Miseki Y. *Chem. Rev.*, **2009**,**38**(1):227-253
- [6] Maeda K, Teramura K, Inoue Y, et al. *Nature*, **2006**,**440**(16):295
- [7] Kato H, Asakura K, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(10):3082-3089
- [8] Maeda K, Higashi M, Domen K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(16):5858-5868
- [9] Yan H J, Yang J H, Li C, et al. *J. Catal.*, **2009**,**266**(2):165-168
- [10] Chen J J, Su H L, Zhang D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(21):8369-8647
- [11] Wang X C, Maeda K, Antonietti M, et al. *Nat. Mater.*, **2009**,**8**(2):76-80
- [12] Wang X C, Blexhert S, Antonietti M. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(8):1596-1606
- [13] Ran J R, Ma T Y, Qiao S Z, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**:3708-3717
- [14] Guo S E, Deng Z P, Tian C G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(5):1830-1834
- [15] Bai S, Wang X J, Xiong Y J, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(46):6094-6097
- [16] Wei X B, Shao C L, Liu Y C, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**(1):11034-11043
- [17] Yang S B, Gong Y J, Ajayan P M, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(17):2452-2456
- [18] ZHU Kai(祝凯), LIU Jia-Man(刘家满), CUI Yan-Juan(崔言娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(6):1005-1012
- [19] Nie Y C, Yu F, Wang L C, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**227**:312-321
- [20] Zou J P, Wang L C, Luo J L, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**193**:103-109
- [21] Jiang X H, Wang L C, Yu F, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**(10):12695-12705
- [22] Nie H Y, Ou M, Zhong Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2015**,**300**:598-606
- [23] Wan Z, Zhang G K, Wu X Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**207**:17-26
- [24] Michael J, Markus A, Arne T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**(27):8177-8182
- [25] Yang S B, Gong Y J, Zhang J S, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(17):2452-2456
- [26] Yuan X Y, Zhou C, Jin Y R, et al. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2016**,**468**:211-219
- [27] Xu J, Zhou H, Zhang D, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:2195-2203
- [28] Hu P, Chen C J, Zeng R, et al. *Nano. Energy*, **2018**,**50**:376-382