

## 氮掺杂 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 纳米片的制备及其可见光催化性能

孟承启<sup>#,1,2</sup> 吕洪杰<sup>#,3,4</sup> 董鹏玉<sup>\*,5</sup> 刘超<sup>\*,3</sup> 陈小卫<sup>3</sup>

高欣<sup>3,4</sup> 程婷<sup>3,4</sup> 刘银<sup>1</sup> 李建军<sup>1</sup> 奚新国<sup>\*,2</sup>

<sup>(1)</sup>安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

<sup>(2)</sup>盐城工学院化学化工学院, 盐城 224051)

<sup>(3)</sup>盐城工学院材料科学与工程学院, 盐城 224051)

<sup>(4)</sup>江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

<sup>(5)</sup>江苏省新型环保重点实验室, 盐城工学院, 盐城 224051)

**摘要:** 首先, 采用高温固相法制备层状前驱体 CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, 再通过与硝酸进行质子交换形成层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>; 其次, 在四丁基氢氧化铵(TBAOH)中剥离层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, 以获得 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 纳米片; 然后与尿素混合并高温焙烧; 最后成功地得到了氮掺杂的 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 纳米片光催化剂。使用粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)以及 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试等方式对所制备样品的晶体结构、形貌、比表面积、孔分布和光吸收能力等进行详细的表征。研究表明, 氮掺杂后减小了 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 的禁带宽度, 从而使光响应范围扩展到可见光区域; 掺杂的氮原子主要位于 Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 薄片的间隙位置, 并与氢离子化学键合; 与 N 掺杂的层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 相比, N 掺杂的 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 纳米片具有更大的比表面积和更丰富的介孔结构, 这是由于钛铌酸纳米片相对松散且不规则的排列。因此, 在降解罗丹明 B(RhB) 溶液时, N 掺杂的 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 纳米片比 N 掺杂的层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 具有更加优异的可见光催化活性。

**关键词:** 层状化合物; 多相催化; 电荷转移; 纳米结构

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)09-1707-10

**DOI:** 10.11862/CJIC.2020.170

## Synthesis and Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> Nanosheet

MENG Cheng-Qi<sup>#,1,2</sup> LÜ Hong-Jie<sup>#,3,4</sup> DONG Peng-Yu<sup>\*,5</sup> LIU Chao<sup>\*,3</sup>

CHEN Xiao-Wei<sup>3</sup> GAO Xin<sup>3,4</sup> CHENG Ting<sup>3,4</sup> LIU Yin<sup>1</sup> LI Jian-Jun<sup>1</sup> XI Xin-Guo<sup>\*,2</sup>

<sup>(1)</sup>School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

<sup>(2)</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

<sup>(3)</sup>School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

<sup>(4)</sup>School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

<sup>(5)</sup>Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province,

Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** Firstly, layered CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> was prepared by high temperature solid-state method, and then layered HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> was obtained by a proton-exchange reaction treated with HNO<sub>3</sub> solution. Secondly, the obtained layered

收稿日期: 2020-04-01。收修改稿日期: 2020-05-07。

国家自然科学基金(No.51772258)、国家重点研发计划(No.2016YFC0209202)、住房和城乡建设部科学技术项目(No.2018-K1-004)、江苏省研究生科研与实践创新计划项目(No.SJCX19\_1037)、江苏省生态建材与环保装备协同创新中心暨江苏省新型环保重点实验室联合开放基金(No.JH201805)和国家级大学生创新创业训练计划项目(No.201910305012)资助。

<sup>#</sup>共同第一作者。

\*通信联系人。E-mail: dongpy11@gmail.com, cliu@ycit.edu.cn, xi\_xinguo@ycit.edu.cn

HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> was well dispersed in tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution in order to prepare HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> nanosheets by exfoliation reaction. Thirdly, the as-prepared HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> nanosheets were dried, and then mixed with urea. Finally, nitrogen-doped HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> nanosheet photocatalyst was successfully synthesized by heating the above mixture. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Ultraviolet-Visible diffuse reflectance absorption spectrum (UV-Vis DRS) as well as N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements to characterize the crystal structure, morphology, specific surface area, pore distribution and light absorption capacity of as-prepared samples in detail. It was found that the doped nitrogen resulted in an intrinsic narrowing band-gap so as to widen light response region, and the doped nitrogen atoms were mainly located at the interstitial position of Ti<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub><sup>-</sup> sheets and chemically bonded with hydrogen ions. Moreover, compared with N-doped HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, N-doped HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> nanosheets had a larger specific surface area and richer mesoporous structure due to the relatively loose and irregular arrangement of the titanium niobate nanosheets. Therefore, the N-doped HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> nanosheets exhibited higher visible-light photocatalytic activity for degradation of RhB than that for N-doped layered HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>.

**Keywords:** layered compounds; heterogeneous catalysis; charge transfer; nanostructures

## 0 引言

生态环境与人们生活紧密相连,经济快速发展的同时,大量有毒污染物被排放至环境中,对人们赖以生存的环境造成了不可忽视的影响<sup>[1]</sup>。因此,净化、修复环境污染的问题亟待解决<sup>[2]</sup>。研究者最早应用TiO<sub>2</sub>来净化、修复环境<sup>[3-4]</sup>,同时TiO<sub>2</sub>在光催化分解水<sup>[5-6]</sup>、有机化合物合成<sup>[7]</sup>等领域也发挥了显著作用。但其禁带宽度为3.2 eV,仅对紫外光产生响应,太阳光利用率低,限制了它的实际应用<sup>[8]</sup>。所以寻找一种性能优越的新型光催化剂势在必行<sup>[9]</sup>。

层状化合物由于其独特的层状结构和可剥离-重组的特性而得到了广泛的研究<sup>[10-13]</sup>。CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>是一种典型的层状钛铌酸盐,可形成层状结构的二维层板,由较强的共价键以共角或共边的MO<sub>6</sub>(M=Ti, Nb)八面体单元组成,Cs<sup>+</sup>位于层板之间,层板和层间阳离子借助相对较弱静电力结合呈现电中性的整体<sup>[14]</sup>。因此,可以通过一些物理化学手段来破坏层与层之间的静电力,而不破坏其层板结构,这有利于对层状钛铌酸盐进行合理的改性。近些年,通过对CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>进行酸交换,形成层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,具有了酸性特征,因此可以利用酸碱反应将一些碱性物质引入层间,例如有机烷基铵(R-NH<sub>2</sub>)能与层间H<sup>+</sup>发生反应形成R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,使得层板顶端羟基或氧与R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>之间形成氢键网络和孔道结构,随着烷基铵链长的增加,层间距增加,减弱了层板之间的作用力,

这有利于层间柱撑的实现,并使得层板主体完全分散在水或其他溶剂中,剥离后的单层纳米片不仅具有微米级大小、纳米级厚度及独特的二维各向异性等特点,而且带有负电荷。利用这个性质可以引入带有正电荷的客体粒子或离子进行重组,对结构具有良好的可控性,有利于进行改性。

HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>由于其优异的强酸性和良好的电荷转移特性而被作为催化材料研究<sup>[15-17]</sup>。然而,其具有相对较宽的带隙,对可见光不响应。其电子能带结构是影响光催化反应中光捕获和氧化还原能力的最重要因素之一<sup>[18]</sup>。掺杂金属或非金属元素是改变光催化剂能带结构和表面化学性质的有效方法<sup>[19]</sup>。近年来,为了提高可见光下的光催化活性,采用了一些非金属元素(如C、N、S)来调节层状金属氧化物或复合氧化物半导体的电子结构<sup>[20-22]</sup>。例如,氮掺杂的CsTaWO<sub>6</sub>在模拟太阳照下进行光催化产H<sub>2</sub>的效率比未掺杂的CsTaWO<sub>6</sub>提高了一倍左右,这是由于氮掺杂后导致带隙变窄<sup>[23]</sup>。Zhang等<sup>[24]</sup>在S掺杂HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片研究方面取得了显著进展,结果表明S掺杂催化剂具有更强的吸附性能和高可见光降解效率。而且在非金属元素中N原子和O原子尺寸相似,更容易掺杂到半导体的O位而进入其晶格中,离子化能量较小,形成N掺杂后的复合材料结构稳定,因此N掺杂已经被证明是一种有效的策略,可以拓展宽带隙半导体材料的可见光响应范围<sup>[13,25]</sup>。

染料罗丹明 B(RhB)可用作光催化降解的目标污染物<sup>[26-27]</sup>。采用简单的高温固相法制备层状CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>作为前驱体,通过与硝酸进行质子交换反应得到层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,在四丁基氢氧化铵(TBAOH)中剥离层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>以获得HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片,然后与尿素混合并高温焙烧,成功制备出了氮掺杂的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片光催化剂。通过多种方法对制备的样品进行了具体表征。在可见光下照射,研究了所制备样品对RhB的光催化降解性能,并探讨了其光催化反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

通过高温固相法合成CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub><sup>[15]</sup>:将分析纯的Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>按照物质的量之比1.1:1:4混合,并置于研钵中充分研磨。将混合研磨后的样品置于马弗炉中,升温速度为10℃·min<sup>-1</sup>,分别在750、950、1050℃各保温12h,合成前驱体CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>。

将2.0g的CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>加入到200mL的HNO<sub>3</sub>(1mol·L<sup>-1</sup>)溶液中,在不断搅拌下60℃处理72h,每隔24h更换一次HNO<sub>3</sub>溶液,将所得样品使用去离子水洗涤数次,在60℃干燥得到层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>。

将1.0g层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>分散在100mL去离子水中,再将一定量的四丁基氢氧化铵溶液(TBAOH)逐滴加入到上述悬浮液中,直至pH值达到9.5~10.0,在室温下搅拌7d。将所得的溶液在高速离心机中离心分离,取上层清液,即为HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片溶胶。在不断的搅拌下,向HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片溶胶中缓慢滴入HNO<sub>3</sub>(0.1mol·L<sup>-1</sup>)的溶液,使其形成凝聚态的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片,经去离子水洗涤至中性,并在60℃干燥,得到0.4~0.5g剥离后的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片,简称为HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs,即剥离后催化剂产率为40%~50%。

将HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs与尿素以质量比1:2混合,充分研磨,在空气气氛中以450℃焙烧2h(升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>),所得样品用去离子水洗涤至中性,并放入鼓风干燥箱中60℃干燥,形成N掺杂HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs,记为N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs。同时,以同样方法,将层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>与尿素混合并焙烧,制备N掺杂层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,记为N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>。

### 1.2 催化剂的表征

通过日本的Shimadzu XRD-6000型X射线粉末(XRD)进行样品的物相分析,使用Cu K $\alpha$ 射线( $\lambda$ =

0.15418nm)为射线源,配有石墨单色镜,管压为40kV,管流为40mA,扫描速度为2°·min<sup>-1</sup>,扫描角度范围为5°~65°。样品的形貌特征通过QUANTA200型扫描电镜(SEM,美国FEI公司)和JEM-2100型透射电镜(TEM,日本JEOL公司)进行测试,工作电压分别为5和200kV。样品比表面积和孔分布测试分析在Coulter SA 3100型吸附-脱附仪(美国贝克曼库尔特公司)上进行,测试前在120℃下对样品进行脱气2h,然后在液氮温度(77K)下进行比表面积与孔分布的测量。样品所含元素的化合态通过X射线电子能谱仪(XPS,ESCALAB250Xi)进行检测,其电子能量分析器的参数如下:分析面积为0.02~8mm连续可调;工作模式为固定分析器能量(CAE)和固定减速比(CRR);理论能量分辨为0.02~8eV(CAE),0.02%~2.0%(CRR)。样品的光谱响应特征在UV-3600 Plus型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)进行,以BaSO<sub>4</sub>做基线校正,测试范围为200~700nm。

### 1.3 光电流测试

材料的光电流性能测试在三电极系统CHI660E电化学工作站进行。首先,将作为工作电极的ITO导电玻璃片在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中分别超声30min,自然晾干;然后,在50mL蒸馏水中加入20mg催化剂样品超声分散60min,将形成的均匀悬浮液缓慢滴加到ITO玻璃片导电面上;最后,将工作电极红外烘干。以Ag/AgCl作为参比电极,Pt丝为对比电极,将三电极都放入1mol·L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质中,300W的氙灯( $\lambda$ >420nm)作为光源,在距离光源20cm处及0.2V偏压下对样品进行光生电流响应测试。

### 1.4 光催化性能测试

模拟在可见光下催化降解一定浓度的RhB溶液,进行样品的光催化活性评价。采用光催化循环冷却水烧杯装置,取0.1g样品均匀分散在100mL浓度为2mg·L<sup>-1</sup>的RhB溶液中,在黑暗条件下搅拌40min,使其充分吸附。以300W的氙灯作为光源,装置一个滤波片,去除波长小于420nm的紫外光,从而达到模拟可见光条件下照射。在开灯光照前,将含有光催化剂的悬浮液在暗处磁力搅拌1h,以达到吸附-脱附平衡,打开光源后每隔一定反应时间(20min),取4mL反应溶液,再对所取反应溶液进行离心处理取清液,进行吸光度检测。根据样品对RhB的降解率公式: $D=(1-A/A_0)\times 100\%=(1-C_t/C_0)\times 100\%$ ,其中,D表示样品降解率,A<sub>0</sub>为起始RhB的吸

光度,  $A_t$  为不同反应时间下 RhB 溶液的吸光度,  $C_0$  为起始 RhB 的质量浓度 ( $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_t$  为不同反应时间下 RhB 的质量浓度, 单位为  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外, 选择效果最佳的光催化剂进行循环稳定性测试, 将光催化降解 RhB 溶液反应后的样品洗涤、干燥、回收, 反复操作 4 次; 光催化循环实验中,  $C_t$  为暗反应吸附后的 RhB 的质量浓度,  $C_0$  为不同反应时间下 RhB 的质量浓度, 单位为  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

如图 1 所示, 根据索引对照  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$  样品的 XRD 图, 其与标准卡片 (PDF No.73-0680) 一致<sup>[28]</sup>。所

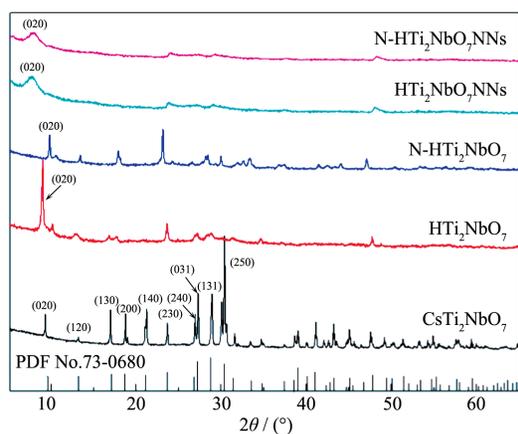


图 1  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 、 $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 、 $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$ 、 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  和  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ ,  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ ,  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$ ,  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  and  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$

制备的  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$  在  $2\theta=9.6^\circ$  的特征衍射峰处具有主晶面 (020) 面, 显示其层状结构特征, 并且通过布拉格方程 ( $2d\sin\theta=\lambda$ ,  $d$  为面间距,  $\theta$  为 X 射线与晶面夹角,  $\lambda$  为 X 射线波长) 计算可得晶面间距为 0.92 nm。

经离子交换后,  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  的 (020) 晶面特征衍射峰移动至  $2\theta=8.2^\circ$  处, 同样通过布拉格方程计算可得晶面间距为 1.04 nm, 表明层间  $\text{Cs}^+$  离子被  $\text{H}^+$  取代后, 层间距受到显著影响, 但晶型结构仍然保持着良好的层状结构。

通过对层状  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  进行 N 掺杂, 得到的  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  所有的结构衍射峰依然存在, 表明氮掺杂后结构没有变化, 主体层状结构仍然存在, 只是 (020) 晶面的特征衍射峰向大角度偏移, 表明层间距减小, 通过布拉格方程计算可得晶面间距为 0.89 nm, 同时晶型并未改变。

经剥离-重组后得到的  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$ , 其 (020) 晶面的层状特征衍射峰强度明显减小, 同时一些结构衍射峰消失, 只在大角度方向保存了 2 个较小的衍射峰, 说明结晶度及其层状结构的周期性明显变差。而且代表层状结构的 (020) 特征衍射峰向小角度方向移动, 表明层间距增加了。

对  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  进行 N 掺杂后,  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  的结构衍射峰没有明显改变, 表明氮的掺入没有影响其结构特征。但由于热处理, (020) 层状特征衍射峰稍向大角度移动, 说明与 N 掺杂前相比层间距有所减小。

### 2.2 形貌分析

图 2(a、b) 分别为样品  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  和  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  的

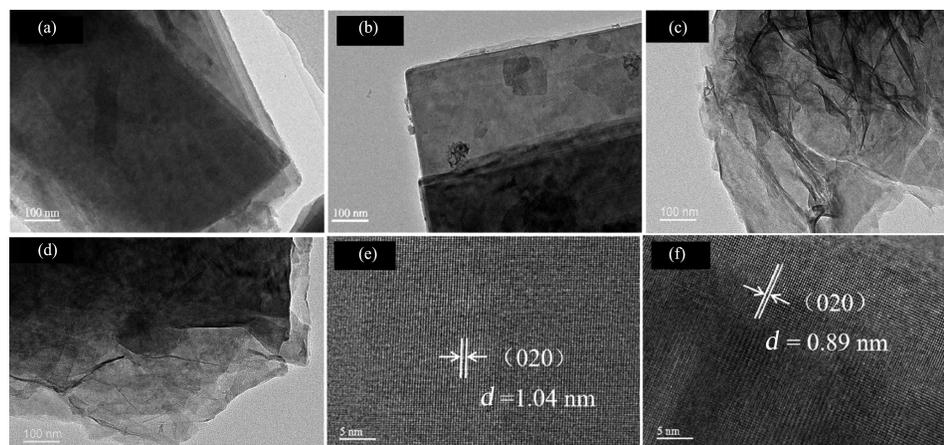


图 2 (a)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 、(b)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$ 、(c)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  和 (d)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  的 TEM 图; (e)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  和 (f)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  的 HRTEM 图

Fig.2 TEM images of (a)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ , (b)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$ , (c)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$  and (d)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7/\text{NNs}$ ; HRTEM images of (e)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  and (f)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$

TEM图。可以看出,经过酸化处理后的样品HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>显示出片层状结构,层与层堆积较为完整,进行氮掺杂后,形成的N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,其片层状结构没有改变,说明氮的掺入对其层状结构没有影响。

图2(c、d)分别为样品HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的TEM图。可以看出,与原始层状结构的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>(图2(a))和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>(图2(b))相比,样品HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs(图2(c))和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs(图2(d))呈现出纳米片形貌特征,这表明通过TBAOH剥离后,层状结构被剥离为纳米片结构,厚度明显减小,并且纳米片堆积得更加杂乱,形成粗糙的表面,同时可以清晰地看到卷曲褶皱状结构,有序度严重降低,这是由于剥离成纳米片后,纳米片重新堆积形成的;N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs与HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs非常相似,N掺杂后,使得表面更粗糙,这主要是由于在N的掺入过程中,尿素分子在杂乱的片状材料表面分解所致。

图2(e、f)分别为样品HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>的HRTEM图。可进一步观察到,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>(020)晶面的晶格条纹以及N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>的(020)晶面晶格条纹都

很规整地平行分布着,而且它们的晶面间距分别为1.04和0.89 nm,这与XRD分析一致。

### 2.3 比表面积与孔结构

通过N<sub>2</sub>吸脱-脱附对样品的比表面积与孔分布进行了测试,如图3(a)所示,根据最新的IUPAC分类标准,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>与N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>具有Ⅲ型等温线特征,可以看出在它们的等温脱附曲线中,并未出现回滞环,表明HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>与N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>材料无孔结构。但是,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs与N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs具有Ⅳ型等温线特征,属于介孔结构。可以看出在它们的等温脱附曲线中,出现了H3型回滞环,根据H3型反映出的孔结构包括:平板狭缝、裂缝和楔形结构等,因此可以推断孔结构是由经过剥离-重组后的纳米片杂乱堆积而形成的。

根据Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算得到各样品的孔分布,结果如图3(b)所示,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs与N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs孔径在16和50 nm处均具有较宽的孔分布,说明孔结构的形成主要是由剥离后的纳米片杂乱重堆积而成,N掺入对材料孔结构的影响很小。

结合表1可知,所得样品的比表面积获得了很

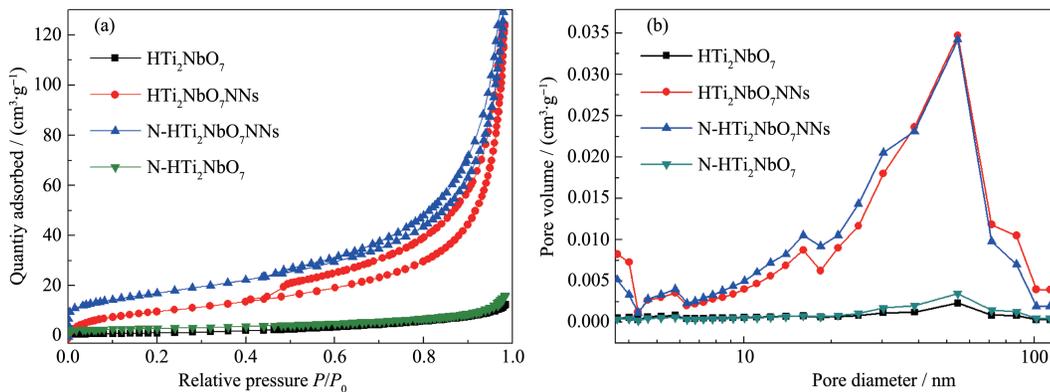


图3 样品HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs, N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的(a) N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和(b)孔径分布曲线  
Fig.3 (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs, N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> and N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs

表1 样品的比表面积(S<sub>BET</sub>)、孔容(V<sub>t</sub>)和平均孔径(D)

Table 1 Specific surface area (S<sub>BET</sub>), pore volume (V<sub>t</sub>) and average pore size (D) of samples

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>t</sub> <sup>b</sup> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sup>c</sup> / nm
HTi <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub>	3	0.018	—
N-HTi <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub>	5	0.021	—
HTi <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> NNs	41	0.188	33.6
N-HTi <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> NNs	63	0.208	29.8

<sup>a</sup> BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area calculated from the linear part of BET plot; <sup>b</sup> Total pore volume taken from the volume of N<sub>2</sub> adsorbed at p/p<sub>0</sub>=0.98; <sup>c</sup> Average pore diameter was estimated from the BJH formula

大的提高:原始层状 $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 的比表面积约为 $3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,而N掺杂后形成的 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$ 比表面积为 $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,略有增加;经过层剥离后形成的 $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 比表面积为 $41\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,这归因于纳米片杂乱堆积形成更多孔结构所致;对 $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 进行N掺杂后得到的 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 的比表面积进一步得到提高,达到 $63\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,这表明N的掺杂可以进一步提高比表面积,这可能是由于在掺杂过程中尿素的分解也有利于孔结构的形成。因此可以推断出,经过改性后形成的 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 有效地增加了比表面积,提高了光催化活性位点,从而可以更好地增强光催化降解效率。

#### 2.4 X射线光电子能谱分析

为了研究样品中所含元素组成及化学状态,对其进行了XPS测试。 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 的XPS全谱图(图4(a))表明样品含有N、O、Ti和Nb元素,其中N原子含量为 $3.8\%(n/n)$ ,说明N的掺入量比较少。如图4(b)所示, $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 在 $397\sim 402.5\text{ eV}$ 具有一宽

峰,在扣除背景和曲线拟合之后,宽峰以 $399.3$ 和 $400.6\text{ eV}$ 为中心被分解成2个新的拟合峰。根据文献<sup>[29]</sup>可知,在 $399.3\text{ eV}$ 的 $\text{N}1s$ 峰可归因于掺杂的氮原子,其最可能位于 $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ 纳米片的间隙位置,并且与二维纳米片层中的氢原子化学键相连,这种状态下N的掺入使得样品具有可见光响应。在 $400.6\text{ eV}$ 处的 $\text{N}1s$ 峰可能源于 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 样品制备过程中尿素煅烧后产生的 $\text{C-NH}_x$ 基团残留吸附在催化剂表面<sup>[30]</sup>。

如图4(c)所示,在 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 中,位于 $458.7$ 和 $464.4\text{ eV}$ 处 $\text{Ti}2p$ 的结合能峰与钛氧八面体中Ti的结合能峰位置相一致<sup>[31]</sup>。而 $\text{Nb}3d$ 的结合能峰处于 $207.3$ 和 $210.0\text{ eV}$ 位置(图4(d)),与 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 中的Nb结合能峰相符<sup>[32]</sup>,因此,可以推断出,Nb和Ti原子是与O原子连接,并不是与N原子结合。同时, $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 与 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 中的 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{Nb}3d$ 的结合能峰位置相同,也可以推断出,在N的掺杂过程中,Nb原子和Ti原子没有与N原子以化学键形式

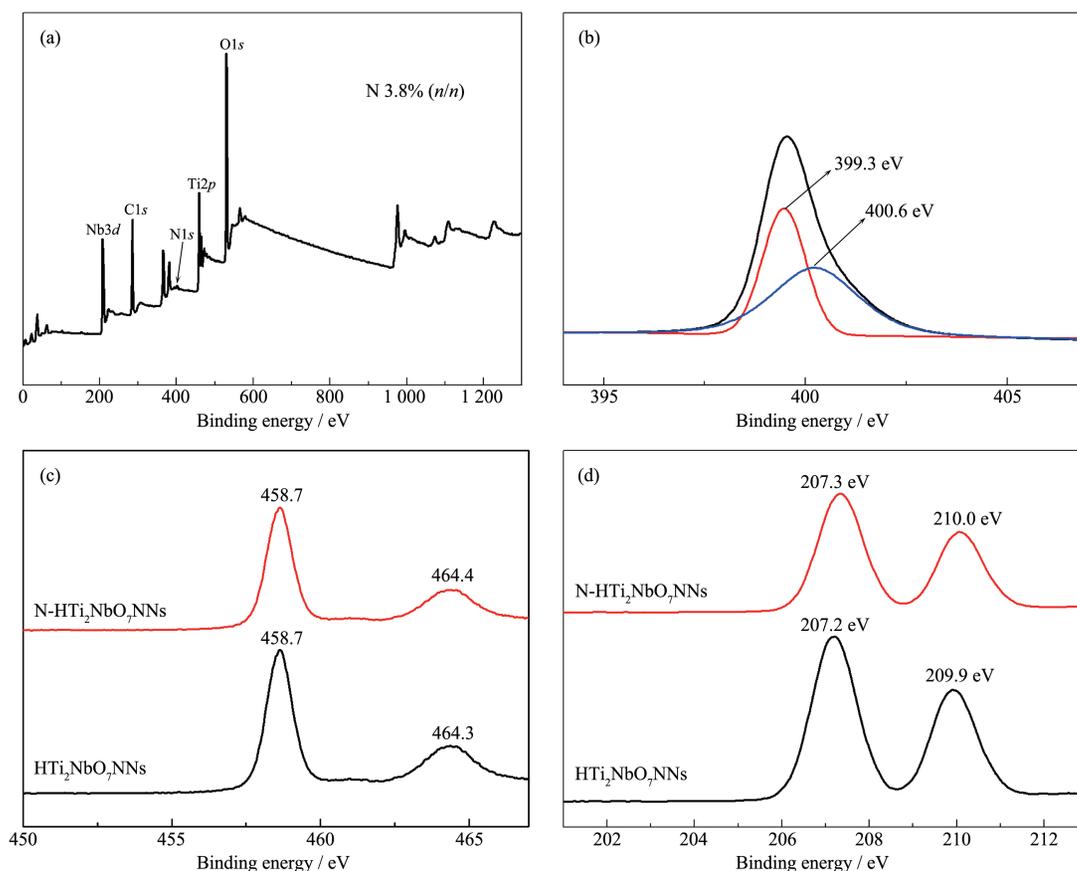


图4  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 样品的(a) XPS全谱图和高分辨(b)  $\text{N}1s$ 谱图;  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 和 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 的高分辨(c)  $\text{Ti}2p$ 和(d)  $\text{Nb}3d$ 谱图

Fig.4 (a) XPS survey and (b) high resolution of  $\text{N}1s$  spectra of  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  samples; (c) High resolution XPS spectra of  $\text{Ti}2p$  and (d)  $\text{Nb}3d$  of  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  and  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  samples

连接,所以N原子可能主要存在于纳米片层间并与氢原子以化学键结合。

### 2.5 光学吸收特性分析

图5显示了所制备样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)。对于未掺氮的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs,由于电子的本征跃迁,仅在紫外光区域具有较强的吸收,这是由其较大的禁带宽度决定的,而且剥离前后对其禁带宽度没有影响,因此两者都不具有可见光吸收;氮掺杂后,样品在420~600 nm的可见光区域吸收明显增强,这可能是由于氮掺杂的过程中,氮原子进入了HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>纳米片体相中,改变了其电子能带结构,从而使其禁带宽度略有减小;并且N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs比N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>的可见光吸收更强,说明样品层剥离-重组也有利于增强可见光吸收;此外,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs在紫外光区域具有比层状HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>更强的吸收,说明剥离-重组过程也有利于增强紫外光区的吸收。这可能是由于剥离后纳米片的重堆积形成更多孔结构,最终导致其对紫外光和可见光的吸收都得到增强。

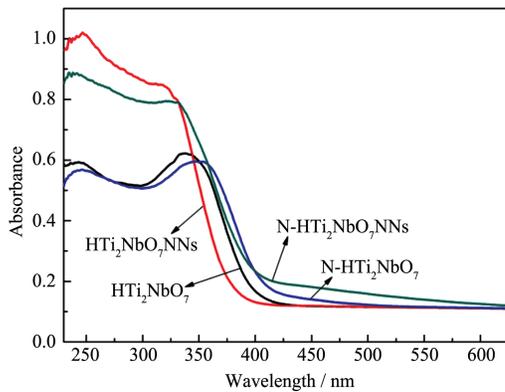


图5 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs、N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.5 UV-Visible diffuse reflection absorption spectra of HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs, N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> and N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs

如图6所示,通过UV-Vis DRS转换计算得到了样品的禁带宽度,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的禁带宽度分别为2.79、2.71和2.59 eV,相应的吸收边分别为444、458和479 nm。可以看出,相比于未掺杂的HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,掺杂了N元素的N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs具有更小的带隙,带隙分别减小了0.08和0.20 eV;并且吸收边发生了“红

移”现象,吸收边的“红移”数值分别为14和35 nm,即拓宽了可见光响应范围。通过前面的XPS(图4(b))分析和前文献<sup>[29]</sup>可知,N原子主要存在于纳米片层间并与氢原子以化学键结合;根据N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的带隙减小值,可以推断出,N掺杂引入了杂质能级,从而减小了HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>的禁带宽度,进而拓宽了光谱响应范围。

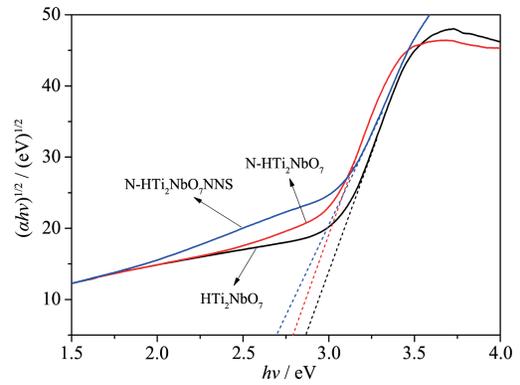


图6 以 $(\alpha hv)^{1/2}$ 对光子能量 $(hv)$ 作图计算样品的带隙能  
Fig.6 Band gap energy estimated from the plots of  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus photon energy  $(hv)$  of the samples

### 2.6 光电流-时间响应谱

为了进一步研究光生电子-空穴对(即光生载流子)的分离和迁移,测量了HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs、N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs样品在可见光( $\lambda > 400$  nm)开启-关闭条件下的光电流响应。如图7所示,HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs是一种宽带隙材料,在可见光的照射下,几乎没有光电流产生,这说明它不具有可见光催化活性。N掺杂HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>后形成的N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>

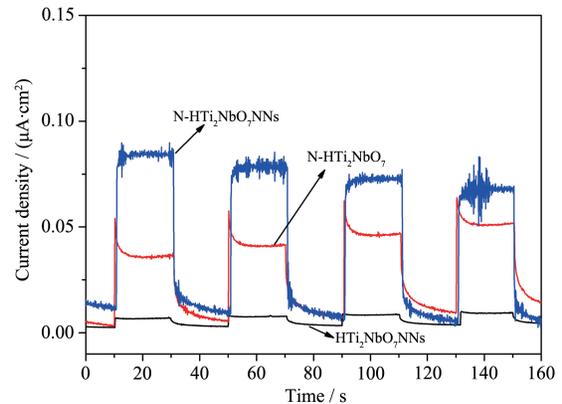


图7 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs、N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>和N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs的光电流-时间响应图

Fig.7 Photocurrent response vs time of HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>, HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs, N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> and N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs

和 N 掺杂  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  形成的  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  样品,在可见光下产生了光电流,在可见光光源关闭后光电流迅速消失。这 3 个样品的光电流密度大小顺序依次为  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs} > \text{N-HTi}_2\text{NbO}_7 > \text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 。随着光照的持续进行,光电流密度越大,说明在光照下产生的光电子数目越多,这就意味着光生载流子的分离效果越好,光生电子-空穴对的复合几率越低<sup>[33]</sup>。 $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  样品的光生电流密度明显高于  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ ,这应当是 N 的掺入提高了材料的可见光响应。与此同时, $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  的光电流强度比  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  大,这应当是由于  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  具有具备丰富的孔结构,较大的比表面积,可以更好的吸收可见光(这与图 5 分析结果一致),导致光电流较大;而  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  是一个层状结构,比表面积较小,对可见光的吸收较弱,相应的光电流也就较小。

## 2.7 光催化活性

通过对不同样品在可见光下降解 RhB 溶液,评价所制备样品的光催化活性。从图 8(a)中可以看出,在可见光下,经过 2 h 照射,RhB 自降解了约 6%,说明 RhB 的自降解很微弱,可以作为光催化降解的目标污染物评价催化剂活性。如图 8(b、c)所示,在表面吸附和光敏化作用下, $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  与  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$  能够降解少量的 RhB 溶液,但是  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  效果更好一些,这可能是由于剥离-重组后纳米片杂乱堆积,从而增加了比表面积所致。

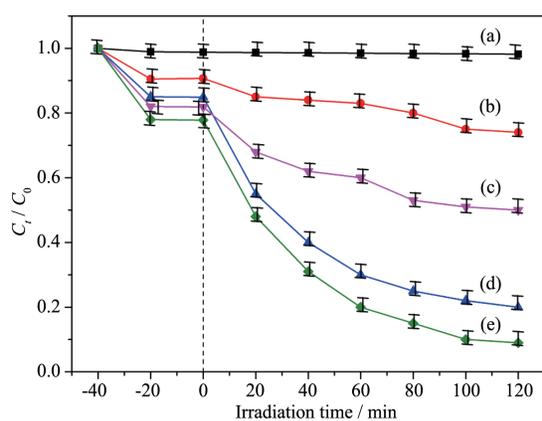


图 8 (a) 无催化剂、(b)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 、(c)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ 、(d)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$  和 (e)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  的可见光催化 RhB 溶液降解图

Fig.8 Visible-light-driven photocatalytic degradation of RhB solution over (a) blank, (b)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ , (c)  $\text{HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$ , (d)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7$ , and (e)  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$

由图 8(d、e)可知,N 掺杂后,明显提高了材料的可见光降解效率,这主要是因为 N 掺杂后减小了其禁带宽度(图 6),能更好地吸收利用可见光(图 5),光学吸收特性得到明显增强所致;而且  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  的可见光催化效率达到 91.8%,为所有样品中性能最佳的光催化剂,这主要是因为层剥离后,使得纳米片散乱地重堆积,使得  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  具备丰富的孔结构,比表面积增大(图 3),从而有利于污染物 RhB 分子更好地与  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  表面的活性位点接触;另外, $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  样品由于具有更高的光电流密度(图 7),即  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  样品表现出更高的光生载流子分离和迁移效率;最终,在增强的光学吸收特性、增大的比表面积以及更高的光生载流子分离效率等因素的协同作用下, $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  表现出最高的光催化降解效率。

$\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  降解 RhB 溶液的 UV-Vis 吸收光谱随光照时间变化如图 9 所示。可以看出,随着光催化降解时间的延长,吸收带边没有发生蓝移现象,只是吸收强度明显降低。据报道,RhB 溶液吸收带发生轻微蓝移,这是由于 RhB 的乙基被活性氧成分攻击导致 RhB 去乙基作用形成了中间产物<sup>[34]</sup>。吸收带边没有发生蓝移表明 RhB 降解过程中没有中间产物形成。

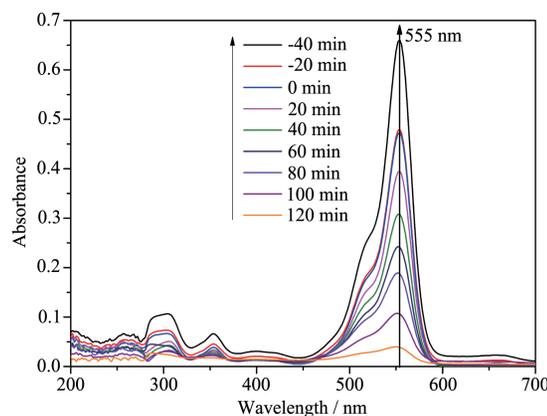


图 9  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  光催化降解 RhB 溶液的 UV-Vis 谱图

Fig.9 UV-Vis spectra of photo-degradation of RhB solution over  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$

除了样品的光催化活性外,其稳定性是评价催化剂持久使用性能的重要因素。选择效果最佳的样品  $\text{N-HTi}_2\text{NbO}_7\text{NNs}$  为测试对象,光催化降解反应后样品经回收、离心、洗涤、干燥等操作步骤后将其用于光催化循环实验。如图 10 所示,N-

HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 样品经 4 个循环的光催化降解效率分别为 91.8%、91%、90.2% 和 89.2%。可以看出,随着循环次数增加,光催化效率略有降低,这可能是由于光催化剂的流失、极少部分催化剂活性位点氧化失活造成的。总体来讲,N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 样品仍然具备良好的光催化性能,即 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 光催化具有优良的稳定性和可重复使用性。

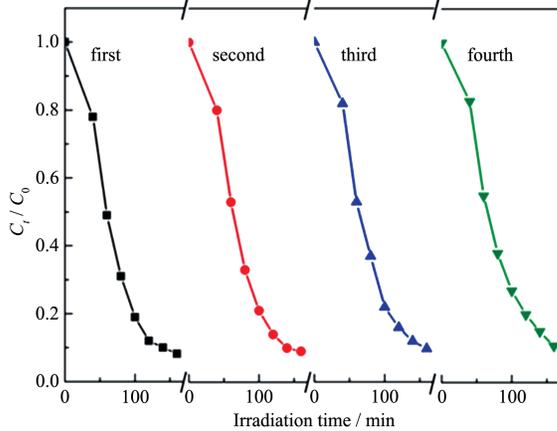


图 10 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 可见光催化降解 RhB 稳定性图  
Fig.10 Photodegradation stability for degradation of RhB over N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs under visible light irradiation

### 2.8 光催化机理探讨

根据上述分析,提出了 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 光催化降解 RhB 的反应机理,如图 11 所示。由于 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 样品经过 N 掺杂后在禁带区域形成了新的局域能级<sup>[29]</sup>,从而使得整体禁带宽度减小(减小了 0.20 eV,图 6),从而对可见光产生了响应<sup>[35]</sup>。RhB 自身作为一种染料分子,RhB 分子本身受到可见光

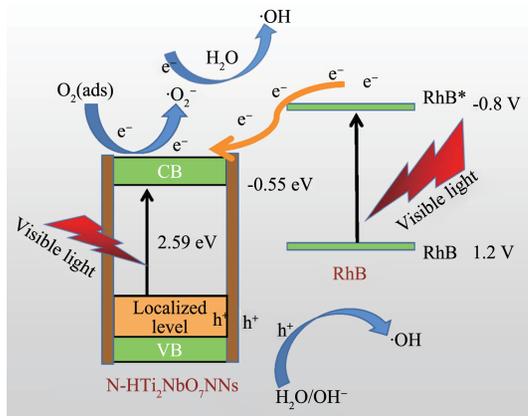
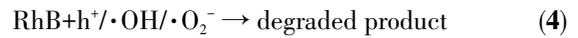
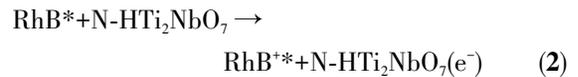


图 11 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 的可见光降解 RhB 机理图  
Fig.11 Proposed mechanism of photocatalytic degradation of RhB over the N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs under visible light irradiation

激发时,电子吸收能量从基态跃迁到激发态。由于 RhB 激发态 (RhB\*) 的电子电势 (-0.8 V)<sup>[36]</sup> 高于 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 的导带电势 (-0.55 V)<sup>[37]</sup>,从而使得 RhB 激发态的电子会注入到 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 的导带,如图 11 所示。转移到 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 上的电子进一步还原溶解于水中并吸附在催化剂表面的 O<sub>2</sub> 分子,反应产生超氧阴离子自由基 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>),然后 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 再与表面水分子反应生成活性基团羟基自由基 (·OH)。同时,N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 自身也可被可见光激发,产生的光生空穴与溶液中的水分子反应,也能产生活性基团 ·OH。另外,由于 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 具有更高的光生载流子分离和迁移效率(图 7),更容易使得光生电子扩散到表面与吸附在表面的 O<sub>2</sub> 分子(这源于大的比表面积和丰富的孔结构,图 3)反应产生 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>。最后,这些具备强氧化性的 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 活性基团将 RhB 氧化降解。根据上述讨论,RhB 光降解中可能的反应过程如下:



### 3 结 论

采用高温固相法制备了层状 CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 为前驱体,再通过与硝酸进行质子交换反应可得到层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>,再在四丁基氢氧化铵(TBAOH)中剥离层状 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub> 以获得 HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs,然后与尿素混合并高温焙烧,成功合成了 N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 光催化剂。所制备的样品显示出片层堆积结构,比表面积增大,孔结构丰富,并且 N 原子主要存在于层板间隙位置并与氢离子相连。在可见光照射下,N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 具有最佳的光催化降解 RhB 效果。研究表明,光催化活性的增强主要源于 3 个因素:一是比表面积的增加和丰富的孔结构,增加了光催化剂与 RhB 分子的接触和反应活性位点;二是 N 的掺入使得带隙变窄,具备了可见光响应,拓宽了光学吸收范围;三是提高了光生载流子的分离和迁移效率,减小了光生电子-空穴对的复合几率。总之,N-HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>NNs 是一种性能良好的可见光光催化剂,具备良好的稳定性和可回收性,具有一定应用价值。同时,该实验方法有望广泛应用于剥离-重组可柱撑的层状化合物,具有一定创新性。

致谢: 我们感谢盐城工学院分析测试中心的支持。

### 参考文献:

- [1] Liotta L F, Gruttadauria M, Carlo G D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**162**(2/3):588-606
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69-96
- [3] Bubacz K, Choina J, Dolat D, et al. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2010**,**19**(4):685-691
- [4] Chang F, Zhang J, Xie Y C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,**311**(9):574-581
- [5] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(30):13118-13125
- [6] Ni M, Leung M, Leung D, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2007**,**11**(3):401-425
- [7] Wang P Q, Bai Y, Liu J Y, et al. *Catal. Commun.*, **2012**,**29**:185-188
- [8] Yan H J, Yang H X. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**(4):L26-L29
- [9] Wang S C, Yun J H, Luo B, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2017**,**33**(1):1-22
- [10] Liu C, Zhu H J, Zhu Y S, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**228**:54-63
- [11] Li H T, Li N, Wang M, et al. *R. Soc. Open Sci.*, **2018**,**5**(3):171419
- [12] Li J, Xu L, He J, et al. *New J. Chem.*, **2018**,**42**(12):10279-10289
- [13] Zhai Z, Huang Y C, Xu L, et al. *Nano. Res.*, **2011**,**4**(7):635-647
- [14] Hervieu M, Raveau B. *J. Solid. State. Chem.*, **1980**,**32**(2):161-165
- [15] Dias A S, Lima S, Carriazo D, et al. *J. Catal.*, **2006**,**244**(2):230-237
- [16] Takagaki A, Yoshida T, Lu D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(31):11549-11555
- [17] Jang J S, Kim H G, Reddy V R, et al. *J. Catal.*, **2005**,**231**(1):213-222
- [18] Luo B, Liu G, Wang L Z. *Nanoscale*, **2016**,**8**:6904-6920
- [19] Marschall R, Wang L Z. *Catal. Today*, **2014**,**225**:111-135
- [20] Valentin C D, Pacchioni G. *Catal. Today*, **2013**,**206**:12-18
- [21] Niu W H, Li L G, Liu X J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(16):5555-5562
- [22] Han C, Pelaez M, Likodimos V, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**,**107**(1/2):77-87
- [23] Mukherji A, Marschall R, Tanksale A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**,**21**(1):126-132
- [24] Zhang L H, Hu C H, Cheng L Y, et al. *Chinese J. Catal.*, **2013**,**34**(11):2089-2097
- [25] Valentin C D, Finazzi E, Pacchioni G, et al. *Chem. Phys.*, **2007**,**339**(1/2/3):44-56
- [26] Chang X F, Gondal M, Al-Saadi A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**377**(1):291-298
- [27] Lv H L, Ji G B, Yang Z H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**450**:381-387
- [28] Liu C, Zhang C, Wang J S, et al. *Mater. Lett.*, **2018**,**217**:235-238
- [29] Fang J, Wang F, Qian K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(46):18150-18156
- [30] Li X G, Bi W T, Zhang L, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(12):2427-2431
- [31] Shao G S, Wang F Y, Ren T Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**,**92**(1/2):61-67
- [32] Jeong J J, Lee C M. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**214**(1/2/3/4):11-19
- [33] Chen D, Tang L H, Li J H. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**(8):3157-3180
- [34] Xu B B, Wang X J, Zhu C F, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(65):40896-40904
- [35] Liu G, Wang L Z, Yang H G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(5):831-843
- [36] Valenti G, Rampazzo E, Bonacchi S, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(35):4187-4189
- [37] Li J, Xu L, He J, et al. *New J. Chem.*, **2018**,**42**(12):10279-10289