第 36 卷第 3 期
2020 年 3 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.36 No.3
443-450

碳量子点在八面双锥和纳米片 TiO_2 上的光催化

吴冰钊[1] 黄红琴[1] 蒋彩英[2] 王惠钢*,[1] 郑旭明[1]

([1]浙江理工大学化学系,先进纺织材料教育部重点实验室,
生态染整技术教育部工程研究中心,杭州 310018)

([2]浙江理工大学生命科学学院,杭州 310018)

摘要:依次用溶剂热法和水热法制备得到暴露(101)晶面的八面双锥体二氧化钛 OBP-TiO_2 和不同碳负载量的 N-CDs/OBP-TiO_2 复合催化剂,以及暴露(001)晶面的纳米片二氧化钛 TNS 和不同碳负载量的 N-CDs/TNS 复合催化剂。利用 TEM、XRD、XPS 等表征手段对这 2 类复合催化剂的形貌结构、化学成分等作了鉴定。系统研究了碳量子点负载量对可见光降解 RhB 的光催化性能影响。实验发现,由于 N-CDs 的加入,均能较大提高 2 类复合催化剂的光催化性能。(101)高裸露晶面 N-CDs/OBP-TiO_2 比(001)高裸露晶面 N-CDs/TNS 的光催化活性高。

关键词:八面双锥体二氧化钛;纳米片二氧化钛;碳量子点;光降解;溶剂热法

中图分类号:O643.36 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2020)03-0443-08

DOI:10.11862/CJIC.2020.061

Photo Catalytic Performance of Octahedral Bipyramids Titanium Oxide/Carbon Quantum Dots and Nanosheet Titanium Oxide/Carbon Quantum Dots

WU Bing-Zhao[1] HUANG Hong-Qin[1] JIANG Cai-Ying[2] WANG Hui-Gang*,[1] ZHENG Xu-Ming[1]

([1]*Department of Chemistry, and Key Laboratory of Advanced Textiles Materials and Manufacture Technology of the Ministry of Education, and Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles of the Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou* 310018, *China*)

([2]*Institute of Life Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou* 310018, *China*)

Abstract: Carbon quantum dots doped octahedral bipyramids TiO_2 with high exposed (101) reactive facets and carbon quantum dots doped nanosheets TiO_2 with high exposed (001) reactive facets were successfully fabricated by facile solvothermal process. The catalysts were characterized using TEM, XRD and XPS measurements. They confirm that the carbon quantum dots were uniformly integrated to TiO_2. The catalytic activity of the as-prepared catalysts in degradation of rhodamine B in aqueous solution under visible light irradiation ($\lambda \geqslant 400$ nm) was systematically investigated. The experiments show that the doping of carbon quantum dots in TiO_2 can substantially improve the photo degradation efficiency relative to pure TiO_2, both for octahedral bipyramids TiO_2 and nanosheets TiO_2. Generally, the photodegradation efficiency of (101) facet exposed octahedral bipyramids TiO_2 is prevailing over that of (001) facet exposed nanosheets TiO_2.

Keywords: octahedral bipyramids TiO_2; nanosheets TiO_2; carbon quantum dots; photodegradation; solvothermal process

收稿日期:2019-09-01。收修改稿日期:2019-12-02。

国家自然科学基金(No.21473161,21873084)和浙江省自然科学基金(No.LZ17B030001)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zdwhg@163.com

0 引 言

二氧化钛在工业应用已非常广泛,例如在造纸、防晒霜、涂料添加剂等方面,但在能源转换方面的应用还一直处于探索研究阶段,其高紫外光活性一直吸引着科学家们的极大兴趣,有望应用于绿色能源和环境治理[1-4]。尽管二氧化钛有诸多优点,如对紫外波长的高活性,无毒性,化学高稳定性,较好的生物相容性等等,但是它也有固有的难以克服的缺点[5],如对可见光的吸收很低,由于禁带宽度较宽,只能吸收紫外波长[6]。众所周知,紫外波长在整个自然光能量中只占不到 5%的比例,因此二氧化钛对太阳光的吸收利用率很低。另外,由于它是宽禁带半导体,其电子迁移率低,导致光生电子–空穴对的复合率较高,进一步降低了二氧化钛的光催化活性[6-8]。另一方面,碳量子点恰好具有这些二氧化钛缺点的互补优异特性[9-12],如优异的电子迁移率、热稳定性、高可见光吸收率及可控的表面性能和电子储存能力等[13-15],有望被应用于敏化 TiO_2,优化提高二氧化钛可见光吸收效率,加快电子迁移速率,从而提高二氧化钛的光催化活性[9-10]。

最近有研究报道光催化剂的形貌、晶体结构等对光催化活性有重要的影响[16-17]。催化剂的量子尺寸效应已经广为人知,然而光催化剂还有其特殊催化机理。纳米材料组装成的粒子尺寸和形貌,特别是与电磁波波长相干的空心球空心管等形貌,具有对电磁波的限域和多次反射干涉作用,能充分提高光量子效率,因此通过调节光催化剂的量子尺寸及组装形貌及大小,可以极大提高光子吸收效率;同时也能改善催化剂的比表面积和对客体分子的吸附容纳性能,从而提高光催化单位面积碰撞几率,缩短传质途径和反应时间,从而提高光催化性能。近几年兴起的纳米管、纳米线、空心微球等材料表现出的优异的光电性能均与此机理相关[18-19]。

一般来说,锐钛矿 TiO_2 的晶面结构为八面双锥体,共有 10 个面。用一定方法控制能制备得到大八面双锥结构单晶,其主要的暴露面为 8 个侧面的(101)晶面,2 个顶点面为(001)晶面,其具有较高的热力学稳定性能[20-21]。在 Wulff 结构的基础上,Lee 等[21]利用一步水热法制备的大单晶八面双锥体 TiO_2 结构,有利于我们研究(101)晶面的属性。Xing 等[22]利用水热法制备出边长为 50~80 nm、高度为几纳米的 TiO_2 纳米片,上下两平面为优势晶面(001)晶面,侧面为少比例的(101)面,该晶体让我们能优先了解(001)晶面的属性。一直以来对(001)晶面和(101)晶面的催化活性有不同看法。这 2 类大单晶结构的制备,为我们理解晶面催化活性提供了可能。

我们先通过水热合成法,利用柠檬酸和尿素为原料制备得到氮掺杂碳量子点(N-CDs),然后用溶剂热法分别制备得到八面双锥体 TiO_2(OBP-TiO_2)和纳米片 TiO_2(TNS)。最后用水热法分别制备得到八面双锥体 TiO_2 (OBP-TiO_2) 复合碳量子点和纳米片 TiO_2(TNS)复合碳量子点光催化剂。主要探讨了 2 类不同高裸露晶面对可见光降解罗丹明 B(RhB)溶液催化性能,以及不同碳量子点含量对复合催化剂的催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 八面双锥体 OBP-TiO_2 光催化剂的制备

在烧杯中先量取 50 mL 冰醋酸(HAc),然后加入 1 mL 钛酸四丁酯(TBT)和 3 mL 乙二醇(EG),搅拌预聚 60 min。将上述预聚混合物转移至反应釜 200 ℃反应 24 h,冷却后离心,依次用无水乙醇和蒸馏水清洗沉淀物,60 ℃干燥研磨,用马弗炉 400 ℃煅烧 30 min 即得产物。

1.2 纳米片 TiO_2(TNS)光催化剂的制备

实验步骤同上,只是在上述预聚混合物中需继续滴加 0.18 mL 的 HF,然后在反应釜中 200 ℃下溶剂热反应 24 h,后处理也同上,最后粉末用马弗炉温度控制在 600 ℃以除去残留有机物以及 F^-。

1.3 氮掺杂碳量子点 N-CDs 的制备

将 0.768 g 柠檬酸(CA)和 0.72 g 尿素(Urea)溶解到 20 mL 蒸馏水中,然后移入反应釜,200 ℃下反应 8 h,冷却后,用醋酸调溶液 pH 值到 7 左右。将反应液以 10 000 $r\cdot min^{-1}$ 的转速离心除去大颗粒沉淀,取上层清液,分别用 500 Da 和 3 500 Da 透析袋透析 24 h,收集分子量介于 500~3 500 的溶液,浓缩到体积为 30 mL 待用。

1.4 N-CDs/OBP-TiO_2 复合物的制备和 N-CDs/TNS 复合物的制备

在 5 个烧杯中分别移入上述碳量子点 N-CDs 溶液 2、4、6、8 和 10 mL,各烧杯内均加入 0.2 g OBP-TiO_2 以及 40 mL 蒸馏水,搅拌均匀后转移至反应釜中,200 ℃反应 6 h,冷却、洗涤、离心干燥得到复合光催化剂,分别命名为 N-CDs/OBP-TiO_2-A、N-CDs/OBP-TiO_2-B、N-CDs/OBP-TiO_2-C、N-CDs/OBP-TiO_2-D、

N-CDs/OBP-TiO_2-E。

N-CDs/TNS 复合物制备的实验步骤同上,用 0.2 g 的纳米片 TiO_2(TNS)替换上述实验的 OBP-TiO_2,所得样品分别命名为 N-CDs/TNS-Ⅰ、N-CDs/TNS-Ⅱ、N-CDs/TNS-Ⅲ、N-CDs/TNS-Ⅳ、N-CDs/TNS-Ⅴ。

1.5　实验测试分析方法

XRD 测试使用丹东浩元仪器有限公司 (型号 DX-2700X)。Cu $K\alpha$ 线为辐射源(λ=0.154 05 nm),加速电压和电流分别是 35 kV 和 25 A, 扫描范围为 10°~85°。SEM 测试用日立的热场发射扫描电子显微镜(型号:Hitach S-4800)。TEM 电镜为日本电子株式会社 JEOL JEM-2100 透射电子显微镜,加速电压为 200 kV。X 射线光电子能谱分析 (XPS) 采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 X 射线光电子能谱仪(型号 K-Alpha),工作电流 10 MA,电压 15 kV,真空度 6.67×10^{-7} Pa。可见光光源采用北京纽比特公司氙灯组合光源(型号 HSX-F300)加紫外截止滤波片。

1.6　可见光催化性能测试

取上述制备的光催化剂 50 mg, 搅拌分散到预先溶解好的 10 mg·L^{-1} 的罗丹明(RhB)溶液中(100 mL)。开启循环水,调整循环水温度为 25 ℃。先在暗室搅拌 30 min,以达到催化剂的吸附平衡。调整光源距离降解溶液面为 12 cm,开启氙灯。每隔一定时间抽取 3 mL 的反应液,用紫外-可见吸收光谱检测该时刻的罗丹明浓度。

2　结果与讨论

2.1　催化剂结构形貌表征

图 1(a)和(b)为所制备的 N-CDs/OBP-TiO_2 和 N-CDs/TNS 光催化剂的多晶衍射图, 包括了不同碳量子点负载量的样品。图中所有样品的衍射峰都归属于锐钛矿型 TiO_2,与碳量子点负载量无关,也和 TiO_2 是八面双锥还是纳米片形状无关。所有衍射峰符合 PDF 标准卡片 21-1272。图中无 N-CDs 的特征衍射峰,可能是由于 N-CDs 属于无定形结构,而且其负载量均较低,在 OBP-TiO_2 和 TNS 的(101)强衍射峰背景下被完全掩盖从而观察不到。

图 2(a)和(b)分别是八面双锥体二氧化钛负载碳量子点 N-CDs/OBP-TiO_2 和纳米片二氧化钛负载碳量子点 N-CDs/TNS 的紫外-漫反射图。可看出随着

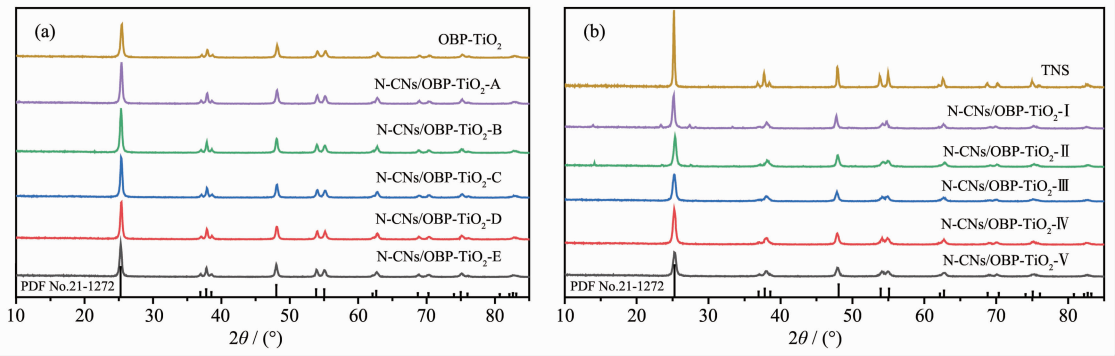


图 1　不同碳量子点负载量的 N-CDs/OBP-TiO_2 (a)和 N-CDs/TNS (b)的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of N-CDs/OBP-TiO_2 (a) and N-CDs/TNS (b) with different N-CDs loads

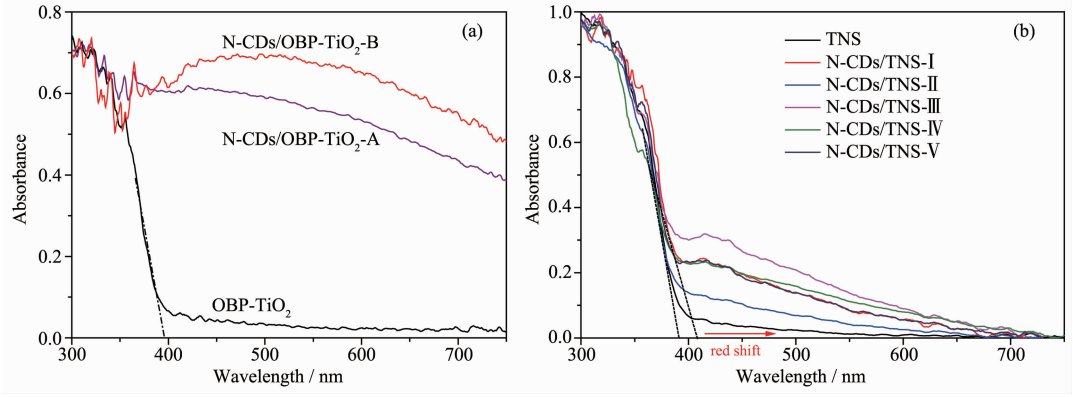


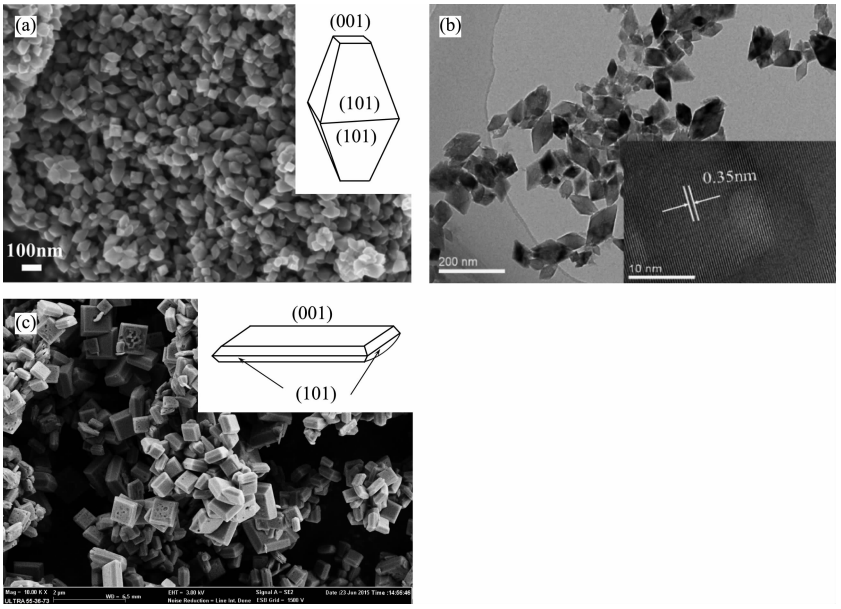
图 2　为不同碳量子点负载量的 N-CDs/OBP-TiO_2 (a)和 N-CDs/TNS (b)的 UV-DRS 图谱

Fig.2　UV diffuse reflectance spectra (UV-DRS) of N-CDs/OBP-TiO_2 (a) and N-CDs/TNS (b) with different N-CDs loads

碳量子点的负载量的增加,2 种样品在可见区的光吸收均得到明显增强。N-CDs/OBP-TiO_2 比 N-CDs/TNS 的吸收强,纯八面双锥二氧化钛在 400 nm 附近具有对可见光的吸收边, 因此也具有弱可见光的催化活性。

图 3(a)和(b)是八面双锥体结构二氧化钛 OBP-TiO_2 的表面形貌图,(a)为其 SEM 图,(b)为 TEM 图。结合 (a)(b) 可清晰看出,OBP-TiO_2 呈八面双锥体结构,(a)中插图是八面双锥体的结构示意图。图 3(b)的插图是 OBP-TiO_2 的高分辨 TEM 图, 其晶面间距为 0.35 nm,可指认为锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面,对应于(a)插图内的八面双锥体结构的 8 个侧面,为高裸露的(101)晶面。图 3(c)是由 F 离子调控得到的 TiO_2 纳米片 TNS,TNS 呈现薄片状,边长 600~1 100 nm,厚度在几十纳米左右。图 3(c)插图是其晶面示意图,上下面为裸露的(001)晶面。侧面为(101)晶面。

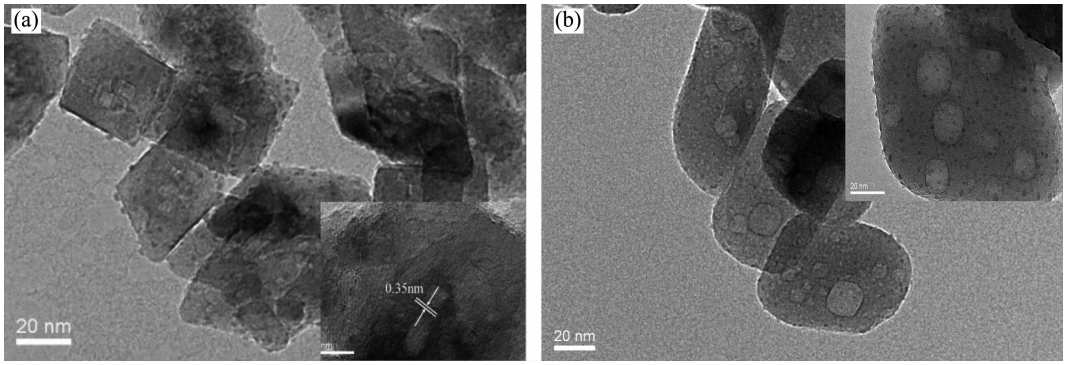
图 4(a)是八面双锥体二氧化钛负载碳量子点代号为 N-CDs/OBP-TiO_2-E 的光催化剂的 TEM 图。在图中可以明显看到 N-CDs(黑色小颗粒)均匀负载在 OBP-TiO_2 的表面, 说明 N-CDs 与 OBP-TiO_2 形成紧密结合的复合光催化剂, 负载的表面覆盖率达 5% 左右。图 4(a)的插图为该复合催化剂的 HRTEM 图,测量得 OBP-TiO_2 的晶格间距为 0.35 nm, 对应于锐钛 TiO_2 的(101)晶面,说明其 8 个侧面的高裸露晶面



Inset of (a): Schematic diagram of OBP-TiO_2 crystal; Inset of (b): HRTEM image; Inset of (c): Schematic diagram of TNS crystal

图 3 两种TiO_2 的形貌图: (a) OBP-TiO_2 的 SEM; (b) OBP-TiO_2 的 TEM 图; (c) TNS 的 SEM 图

Fig.3 Morphology of two kinds of TiO_2: (a) SEM image of OBP-TiO_2; (b) TEM image of OBP-TiO_2; (c) SEM image of single crystal TNS nanosheets



Inset: HRTEM images of N-CDs/OBP-TiO_2E and N-CDs/TNS-Ⅳ, respectively

图 4 N-CDs/OBP-TiO_2E (a)和 N-CDs/TNS-Ⅳ (b)的 TEM 图

Fig.4 TEM images of N-CDs/OBP-TiO_2E (a) and N-CDs/TNS-Ⅳ (b)

在负载碳量子点后没发生大的变化。图 4(b)是纳米片二氧化钛负载碳量子点(N-CDs/TNS)光催化剂的 TEM 图,在内插图中可明显看到碳量子点均匀分散在片状二氧化钛表面,片状二氧化钛有明显的缺陷,可以提供更高比表面积,增加光吸收效率。

为进一步了解所合成催化剂的元素组成及价态结构,我们对样品进行了 XPS 扫描。图 5(a)为全谱扫描图。从中可看到,在结合能为 286.08 eV 处出现了 C1*s* 峰,401.08 eV 处出现了 N1*s* 信号,459.08 eV 结合能处为 Ti2*p* 峰,530.08 eV 处是 O1*s* 峰[23]。全谱图说明 N-CDs/OBP-TiO_2-E 催化剂包含了碳、氮、钛和氧元素,从侧面证明了氮掺杂的碳量子点已经成功结合到二氧化钛上。图 5(b)为 Ti2*p* 轨道电子的高分辨 XPS 图,结合能为 458.68 eV 的峰归属为 Ti2$p_{3/2}$ 轨道电子束缚能,464.37 eV 处为 Ti2$p_{1/2}$ 的电子结合能,与文献报道吻合[23]。对 286.08 eV 处 C1*s* 进行高分辨扫描(图 5(c)),然后拟合分峰,可得到 4 个峰,分别对应为 C-C/C=C 结构的电子结合能 (284.75 eV)、C-N 结构碳 1*s* 轨道电子结合能 (285.08 eV)、C-O 结构电子结合能(286.56 eV)以及 C=O 中的 C1*s* 电子结合能(288.39 eV)[24-25]。O1*s* 高分辨光谱(图 5d)也可以拟合为 3 个峰,中心结合能 529.83 eV 对应的是

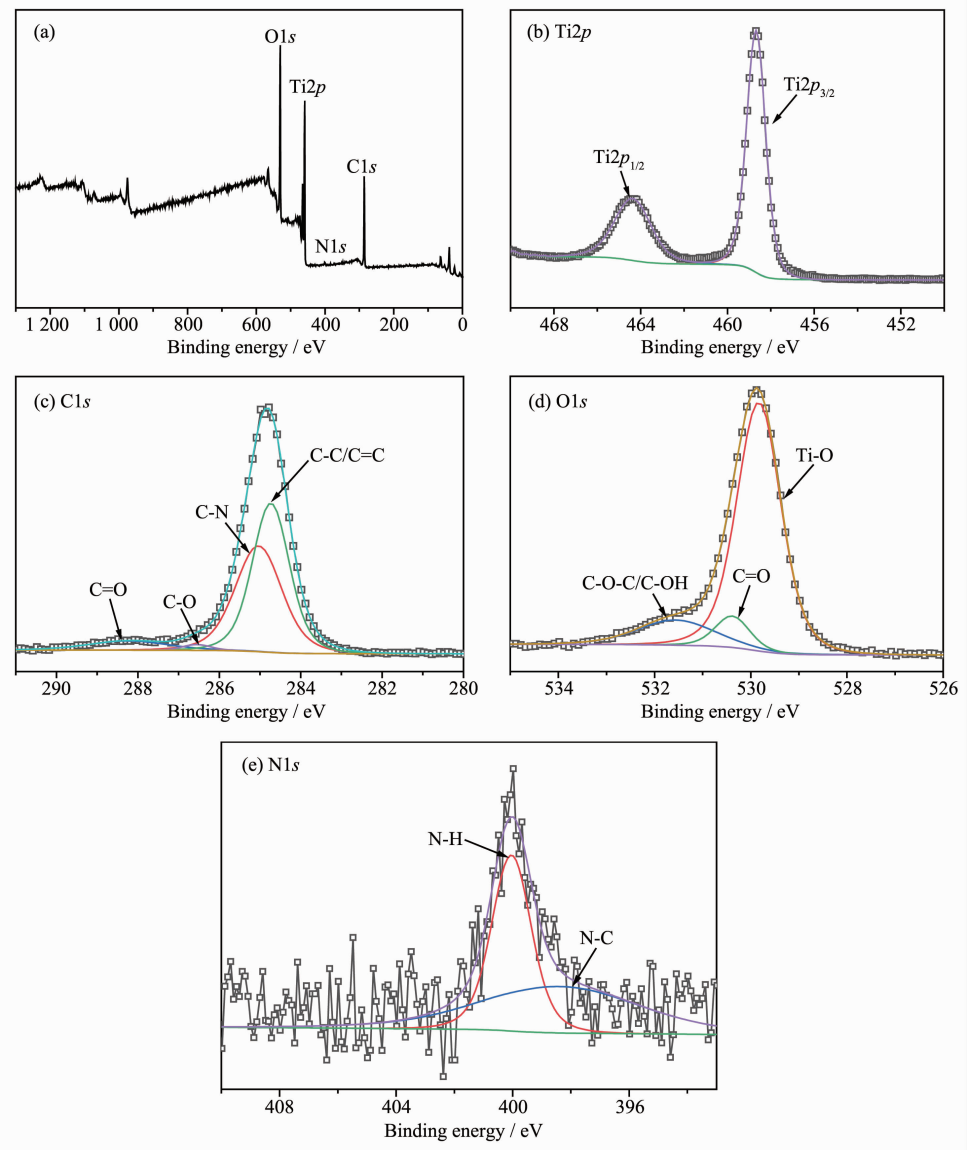


图 5　N-CDs/OBP-TiO_2-E 的 XPS 图: (a)全谱图, (b) Ti2*p* 的高分辨 XPS 图, (c) C1*s* 的高分辨 XPS 图及分峰图, (d) O1*s* 的高分辨 XPS 图及拟合分峰和(e) N1*s* 的高分辨 XPS 图及分峰图

Fig.5　XPS spectra of N-CDs/OBP-TiO_2-E: (a) survey spectrum, (b) high-resolution Ti2*p* spectrum, (c) C1*s* spectrum, (d) O1*s* spectrum and (e) N1*s* spectrum

Ti-O 的 O1*s* 峰、530.38 eV 对应的是 C=O 的 O1*s* 峰，531.56 eV 为 C-O-C/C-OH 的 O1*s* 峰。图 5(e)为 N1*s* 高分辨 XPS 光谱，可拟合为 N-C(398.38 eV)以及 N-H(400.04 eV)2 个峰[24-25]。C1*s* 高分辨谱图中没出现 Ti-C 特征峰，说明碳量子点负载到 OBP-TiO_2 催化剂上主要依靠 O 元素桥联到 OBP-TiO_2 上。

2.2 催化剂的光催化活性

为探索碳量子点对光催化剂光催化性能的协同作用以及其最佳负载量，我们以可见光降解罗丹明染料(RhB)为模型反应来衡量催化剂光催化性能。图 6 为 N-CDs/OBP-TiO_2 催化剂催化降解罗丹明的性能测试。图 6(a)是罗丹明浓度随光降解时间的动力学曲线图，不同的曲线代表的是不同 N-CDs 负载量的 N-CDs/OBP-TiO_2 以及几个对照组的光催化性能对照。由图中可见，暗反应时的催化剂吸附性能差别不大，但在随后的可见光照射下，各曲线差异越来越大。未加催化剂(空白组)以及纯碳量子点 N-CDs 对照组的 RhB 浓度几乎不随时间发生改变，说明 RhB 在可见光照射下几乎不会自降解，纯碳量子点对 RhB 也几乎无光催化活性。而纯八面双锥体二氧化钛 OBP-TiO_2 存在时，在可见光照射 240 min 内测得 RhB 的降解率为 55%。而当碳量子点负载到 OBP-TiO_2 上后，光催化性能获得明显提升，从图(a)可见，RhB 的降解率随着 N-CDs 负载量的增加呈现先增大后减小的趋势，N-CDs/OBP-TiO_2-B 和 N-CDs/OBP-TiO_2-C 的 RhB 降解率最高。原因可能是，碳量子点负载量过小，起不到高电子迁移率的目的，分离的电子来不及通过微量的碳点来传导。而当 N-CDs 的负载量过多时，会对可见光形成较大光吸收，阻隔了二氧化钛对可见光的吸收，从而使活化位点变少，降低了光催化性能。

为更直观比较各催化剂的催化活性，我们对 RhB 浓度随时间的降解曲线作零级和一级反应动力学模型拟合，即用 $1-C/C_0=(k/C_0)t$ 和 $-\ln(C/C_0)=kt$ 分别拟合，从而可得到反应速率常数 k。N-CDs/OBP-TiO_2 的拟合结果如图 6(a)和(b)所示。可见，零级动力学方程的拟合线性比一级动力学方程更好，说明 N-CDs/OBP-TiO_2 光催化降解 RhB 的反应速率与 RhB 浓度无关，可能是反应活性位取决于光子数及光催化剂活性位数量，RhB 浓度相对反应活性位大大过量，因此体现为零级反应。在可见光照射下，N-CDs/OBP-TiO_2-B 和 N-CDs/OBP-TiO_2-C 的反应速率常数比较接近，为最大活性催化剂。同理对催化剂 N-CDs/TNS 光催化降解 RhB 的反应也分别用零级和一级反应动力学方程进行了拟合，如图 7(a)和(b)所示。结果表明，零级方程式的拟合线性也比一级更好。对比图 6、7 的两种催化剂光催化速率常数，八面双锥体的 N-CDs/OBP-TiO_2 光催化效果普遍比纳米片 N-CDs/TNS 催化剂效果好。无碳量子点的八面双锥二氧化钛光催化效果比纳米片二氧化钛光催化效果好。这结论和通常文献报道的(001)晶面具有更高表面能的推测不一致。一般来说，更高表面能应该具有更活泼的光催化活性[22]，但在我们实验中发现，具备高裸露晶面(101)的八面双锥体 OBP-TiO_2 光催化

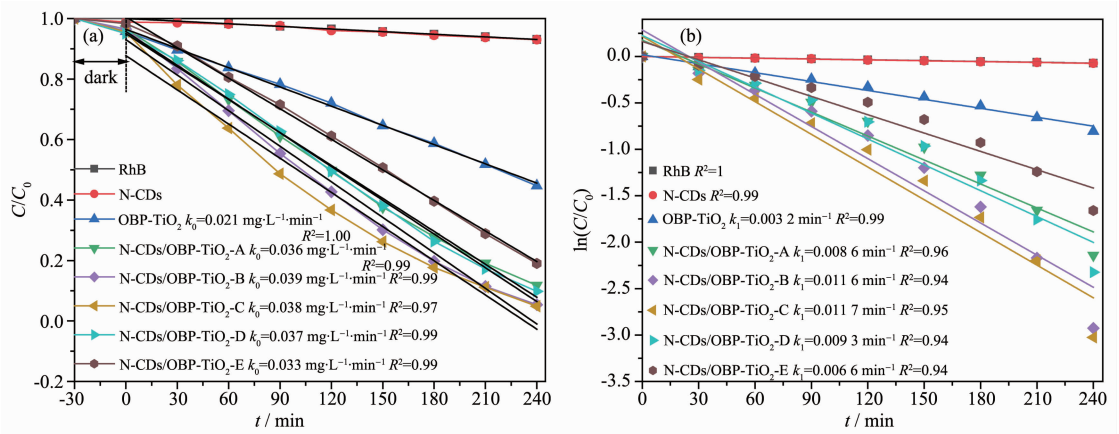


图 6 N-CDs/OBP-TiO_2 对 RhB 的光催化降解性能：(a) 光催化降解 RhB 的浓度–时间图及零级动力学拟合；(b) 降解 RhB 的一级动力学拟合得到的反应速率常数

Fig.6 Photocatalytic degradation of RhB by N-CDs/ OBP-TiO_2: (a) Degradation curves of RhB and apparent rate constant (k_0) obtained from linear fitting using zero order reaction dynamic equation; (b) Apparent rate constant (k_1) obtained from first order reaction dynamic equation

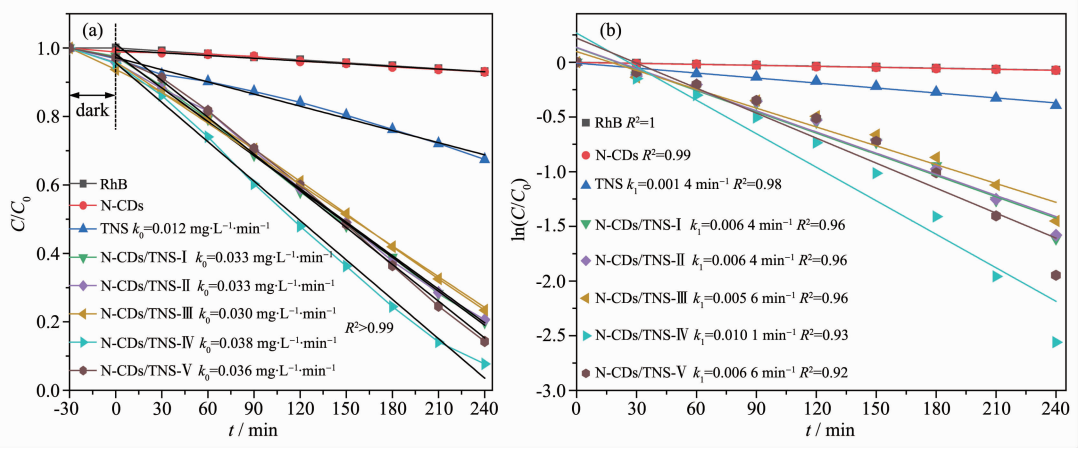


图 7　N-CDs/TNS 对 RhB 的光催化降解性能: (a) 光催化降解 RhB 的浓度-时间图及零级动力学拟合; (b) 降解 RhB 的一级动力学拟合得到的反应速率常数

Fig.7　Photocatalytic degradation of RhB by N-CDs/TNS: (a) Degradation curves of RhB and apparent rate constant (k_0) obtained from linear fitting using zero order reaction dynamic equation; (b) Apparent rate constant (k_1) obtained from first order reaction dynamic equation

活性比(001)晶面的纳米片 TNS 的光催化性能强,对应的它们的复合催化剂 N-CDs/OBP-TiO_2 光催化活性比 N-CDs/TNS 的光催化性能也要强,这可能是由于八面双锥体粒径比较小,纳米片虽然厚度比较薄,但片状体比较大,结构比较致密,导致直接接触反应物的催化活性点较少。另外高活性的(001)晶面有可能优先被碳量子点或罗丹明等其它物种吸附,光催化活性的位点反而是低活性的(101)晶面,导致高裸露的(001)体现不出其高表面能的优势。

3　结　论

通过溶剂热法制备了八面双锥体二氧化钛 OBP-TiO_2 和纳米片二氧化钛 TNS,再分别混合不同比例的碳量子点和上述 2 种形貌的 TiO_2,用水热法分别得到不同量子点负载量的 N-CDs/OBP-TiO_2 和 N-CDs/TNS 复合催化剂,分别测试了 2 种不同形貌的二氧化钛负载不同量碳量子点的光催化剂在可见光条件下降解 RhB 溶液的光催化性能。实验发现 N-CDs 均能均匀负载到八面双锥体二氧化钛和纳米片二氧化钛表面,碳量子点的加入均能有效提高复合催化剂的光催化性能。获得了碳量子点的最佳负载量:对 N-CDs/OBP-TiO_2 复合催化剂,其 N-CDs 的负载量达到 6 mL 时,对 RhB 的降解效率达到最大;而对 N-CDs/TNS 复合催化剂,其 N-CDs 的负载量达到 8 mL 时,对 RhB 的降解效率达到最大。实验发现,八面双锥体 N-CDs/OBP-TiO_2 复合催化剂的催化活性普遍比对应的纳米片 N-CDs/TNS 复合催化剂活性高。

参考文献:

[1] Xing Z, Zhang J, Cui J, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**225**:452-467

[2] MEI Qiu-Feng(梅邱峰), ZHANG Fei-Yan(张飞燕),WANG Ning(王宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(8):1321-1339

[3] ZHU Jie(朱捷), GE Feng-Juan(葛奉娟), CHEN Yan(陈艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(8):1470-1476

[4] XU Yan(胥岩), YAO Ai-Hua(姚爱华), JIANG Wen-Qi(姜文奇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(7):1392-1398

[5] Yi H, Huang D, Qin L, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**239**:408-424

[6] Du P J, Su T M, Luo X, et al. *Chin. J. Chem.*, **2018**,**36**:538-544

[7] Huang H, Ouyang H, Han T, et al. *RSC Adv.*, **2019**,**9**:3532-3541

[8] Wang Y, Ganeshraja A S, Jin C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**765**:551-559

[9] XIE Yi-Ting(谢怡婷), TAN Juan(谭涓), WANG Ya-Fei(王亚飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(12):2153-2160

[10]Zou J P, Wang L C, Luo J M, et al. *Appl. Catal. B*: *Environ.*, **2016**,**193**:103-109

[11]ZHONG Zi-Jun(钟梓俊), XU Ruo-Peng(许若鹏), HUANG Lang-Huan(黄浪欢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化

学学报), **2019**,**35**(1):73-81

[12]Zou J P, Wu D D, Luo J M, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**:6861-6867

[13]He L, Lian P, Zhu Y, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2019**, **19**:5361-5374

[14]Sharma S, Dutta V, Singh P, et al. *J. Cleaner Prod.*, **2019**, **228**:755-769

[15]Ullah N, Chen S, Zhang R. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**487**:151-158

[16]Feng Y, Hu H, Song G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**,**798**: 706-713

[17]Qi H, Wang H, Zhao D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**480**: 105-114

[18]Xue C, Hu S, Chang Q, et al. *Mater. Res. Express*, **2019**,**6**: 075014

[19]Zheng X, Li Y, Zhang L, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**252**:98-110

[20]Zheng Y, Lv K, Wang Z, et al. *J. Mol. Catal. A*: *Chem.*, **2012**,**356**:137-143

[21]Lee T, Lee C, Chiu H. *ACS Omega*, **2018**,**3**:10225-10232

[22]Xing M, Yang B, Yu H, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**,**4**: 3910-3917

[23]Low J X, Dai B Z, Tong T, et al. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**: 1802981

[24]Sui Y L, Wu L, Zhong S K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, **480**:810-816

[25]Wu P, Wu X Y, Li W, et al. *J. Mater. Sci.*, **2019**,**54**:5280-5293