

硫氰酸铵辅助双氰胺制备 $g-C_3N_4$ 及其光催化性能研究

任学昌, 时秋红, 张玉杰, 杨林海, 张 曦

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 以双氰胺和硫氰酸铵为前驱体, 将它们按照不同的质量比混合, 600 °C 高温煅烧制备 $g-C_3N_4$ 同型异质结复合材料光催化剂。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)、紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-vis DRS)等对制备的材料进行了表征分析。以罗丹明 B 为模拟污染物, 考察了制备的 $g-C_3N_4$ 在可见光($\lambda > 420$ nm)下的催化活性及循环利用稳定性。通过活性物种捕捉实验探寻其降解机理, 结果表明, 双氰胺与硫氰酸铵按 3:2 混合制备的 $g-C_3N_4$ 的光催化降解罗丹明 B 的效率 2 h 达到了 92.53%, 是纯双氰胺制备的 $g-C_3N_4$ 的 1.35 倍, 是纯硫氰酸铵制备的 $g-C_3N_4$ 的 1.75 倍。以双氰胺和硫氰酸铵为前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 是同型异质结, 提高了光生载流子的分离效率, 活性物种捕捉实验表明对催化活性起主要作用的是超氧自由基($\cdot O_2^-$)。

关键词: 光催化; 双氰胺; 硫氰酸铵; 异质结; 罗丹明 B

中图分类号: O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0514-07

引用格式: 任学昌, 时秋红, 张玉杰, 等. 硫氰酸铵辅助双氰胺制备 $g-C_3N_4$ 及其光催化性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 514-520.

REN X C, SHI Q H, ZHANG Y J, *et al.* Preparation of $g-C_3N_4$ with Dicyandiamide Assisted by Ammonium Thiocyanate and Its Photocatalytic Performance[J]. Materials China, 2023, 42(6): 514-520.

Preparation of $g-C_3N_4$ with Dicyandiamide Assisted by Ammonium Thiocyanate and Its Photocatalytic Performance

REN Xuechang, SHI Qiuhong, ZHANG Yujie, YANG Linhai, ZHANG Xi

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Graphite phase carbon nitride heterojunction composites were prepared by calcination at 600 °C with dicyandiamide and ammonium thiocyanate as precursor. The materials were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible diffuse reflectance absorption spectrum (UV-vis DRS). The catalytic activity of $g-C_3N_4$ under visible light ($\lambda > 420$ nm) and the recycling stability were investigated using rhodamine B (RhB) as a simulated pollutant. The degradation mechanism was explored by the active species capture experiment. The results showed that the photocatalytic degradation efficiency of $g-C_3N_4$ prepared by the mixture of dicyandiamide and ammonium thiocyanate at a ratio of 3:2 reached 92.53% in 2 h, which was 1.35 times that of $g-C_3N_4$ prepared by pure dicyandiamide and 1.75 times that of $g-C_3N_4$ prepared by pure ammonium thiocyanate. The $g-C_3N_4$ prepared by dicyandiamide and ammonium thiocyanate as precursor is a homotype heterojunction, which improves the separation efficiency of photogenerated carriers. The active species capture experiment showed that the superoxide radical ($\cdot O_2^-$) plays a major role in catalytic activity.

Key words: photocatalysis; dicyandiamide; ammonium thiocyanate; heterojunction; rhodamine B

1 前 言

半导体光催化剂以太阳光为驱动力, 通过光氧化还原反应来矿化有机物, 实现太阳能到化学能的转化^[1-5]。典型的半导体光催化剂有 TiO_2 ^[6, 7]、 SnO_2 ^[8]、 ZnO ^[9, 10] 和

ZnS^[11]等,但是这些光催化剂不能吸收太阳辐射中占比较高的可见光,使其应用受到一定的局限。而石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有可见光响应的优点,逐渐成为水处理领域的研究热点之一^[12-14]。

$g-C_3N_4$ 是以三聚氰胺、双氰胺、尿素、硫脲、硫氰酸铵等原料经过高温煅烧制得的^[15, 16]。以尿素为前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 光催化活性高但产率低^[17];以双氰胺/三聚氰胺等为前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 产率高但光催化活性低^[18]。目前以双氰胺等为原料制备 $g-C_3N_4$ 光催化剂,并通过改性来提高其光催化活性的研究^[19]相对较多,其中的改性方法包括形貌调节^[20]、金属^[21-23]或非金属^[24, 25]掺杂以及构建 $g-C_3N_4$ 异质结^[26-28]等。

异质结的构建可以使复合催化剂之间的能带结构匹配良好,从而达到降低光生载流子复合速率的目的^[29],因此异质结的构建在研究 $g-C_3N_4$ 的光催化性能方面具有巨大的潜力。 $g-C_3N_4$ 的同型异质结具有制备过程简单、催化活性好等优点,受到众多研究者的关注。Dong等^[30]用尿素与硫脲混合煅烧制备了 $g-C_3N_4$ 同型异质结,该异质结光催化还原空气中NO的效率较单独使用尿素或硫脲制备的 $g-C_3N_4$ 更为优异;Hu等^[31]在缺氧条件下采用两步法制备 $g-C_3N_4/S-g-C_3N_4$ 异质结,该异质结2 h降解罗丹明B(RhB)的效率达到92%;Zhang等^[32]用三聚硫氰酸与双氰胺制备的 $g-C_3N_4$ 同型异质结光解水制氢的速率提高了2倍;Wang等^[33]将双氰胺与尿素一起煅烧制备 $g-C_3N_4$ 同型异质结,该异质结光解水制氢的速率分别是采用纯双氰胺和纯尿素制备的 $g-C_3N_4$ 的17倍和5倍;作者课题组王震将尿素与三聚氰胺按照不同比例混合煅烧,制备出的 $g-C_3N_4$ 同型异质结对RhB的降解率2 h内达到97.62%,但存在产率较低的缺点。以双氰胺和硫氰酸铵为前驱体制备 $g-C_3N_4$ 同型异质结,就本文所能查到的文献而言,未见相关报道。

本文以廉价易得的双氰胺与硫氰酸铵为前驱体,研磨混合后经600℃高温煅烧制备了 $g-C_3N_4$ 同型异质结。以RhB为模拟污染物,研究了两种前驱体以不同比例混合制备的催化剂的光催化活性,得出了最佳混合比例。实验证明与单体 $g-C_3N_4$ 相比, $g-C_3N_4$ 异质结降解RhB的光催化活性得到显著增强。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂包括双氰胺(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硫氰酸铵(上海中泰化学试剂有限公司)、异丙醇(IPA,天津化学试剂三厂)、乙二胺四乙酸钠(EDTA-2Na,广东光华科技股份有限公司)、对苯醌(BQ,天津

市凯信化学工业有限公司)、RhB(郑州市德众化学试剂厂),均为分析纯。

仪器有光催化反应装置、TL1200管式炉(南京博蕴通仪器科技有限公司)、722G型可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)、FA2004分析天平(上海精密仪器仪表有限公司)、UV-300型紫外可见分光光度计(赛默飞世尔科技有限公司)和TGL-16C型高速离心机(上海安亭科学仪器厂)。

2.2 催化剂制备

将双氰胺与硫氰酸铵按照质量比5:0、4:1、3:2、2:3、1:4和0:5混合研磨后放入坩埚,用锡箔纸封好放入管式炉中煅烧,升温速率为5℃/min,煅烧温度为600℃,保温时间为4 h。煅烧结束后,将制备的 $g-C_3N_4$ 转移至研钵中研磨成均匀粉末,分别记作CN-0、CN-1、CN-2、CN-3、CN-4和CN-5,置于密封瓶中备用。

2.3 催化剂表征

通过X射线衍射仪(XRD, D8 Advance)表征样品的晶体结构,扫描范围为10°~80°,扫描速率为7(°)/min;通过扫描电镜(SEM, JEOL-JSM-6701F)和透射电镜(TEM, FEI-TECNALGTF20)观察样品的微观形貌;通过紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-vis DRS, Shimadzu UV-3600plus)分析样品的光吸收特性;采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70 FTIR)分析样品的官能团结构;采用日立荧光分光光度计(F-7000)分析样品的荧光光谱。

2.4 光催化性能测试

采用自制的光催化反应装置^[34]进行光催化实验,以500 W 氙灯为光源、RhB为模拟污染物,反应过程中使用 $\lambda < 420$ nm的滤波片过滤紫外光。称取500 mL浓度为10 mg/L的RhB溶液置于玻璃反应管中,加入0.5 g催化剂后暗反应30 min,达到吸附平衡后进行光催化实验。总反应时间为120 min,每隔20 min取一次样品,每次取样4 mL。将样品置于离心机中以10 000 r/min的速度离心后取上清液在可见分光光度计中于554 nm处测定其吸光度。

循环稳定实验:取0.5 g催化剂放入反应管中,倒入500 mL浓度为10 mg/L的RhB溶液,按照上面的光催化实验流程进行实验,同时设置另一组平行实验,反应结束后将两组催化剂收集起来用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次后置于烘箱中干燥。第二次实验时从中取0.5 g进行实验,剩余催化剂添加相同比例的反应液同步进行反应,如此重复实验5次观察催化剂的催化效果。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图1分别是采用纯双氰胺、双氰胺和硫氰酸铵3:2

混合、纯硫氰酸铵制备的催化剂 CN-0、CN-2 和 CN-5 的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出, 3 种催化剂都具有 $g-C_3N_4$ 的典型衍射峰, 分别位于 2θ 约为 12.8° 和 27.8° 处。其中位于 12.8° 的特征衍射峰对应的是 $g-C_3N_4$ 三嗪环周期性排列的 (100) 晶面, 经计算可知其氮化物孔隙中孔与孔之间的距离为 0.696 nm; 而位于 27.8° 比较尖锐的峰对应的是 $g-C_3N_4$ 共轭芳香体系层间堆积的 (002) 晶面, 可计算出其层面间距为 0.32 nm^[30]。从图中还可以看出, 27.8° 处 CN-2 的峰最尖锐, 表明其晶体的结晶度较好; 而 CN-5 的峰强度较弱, 表明用纯硫氰酸铵制备的 $g-C_3N_4$ 的晶体结晶度较差。

3.2 微观形貌分析

图 2a~2c 分别为 $g-C_3N_4$ 样品 CN-0、CN-2 和 CN-5 的

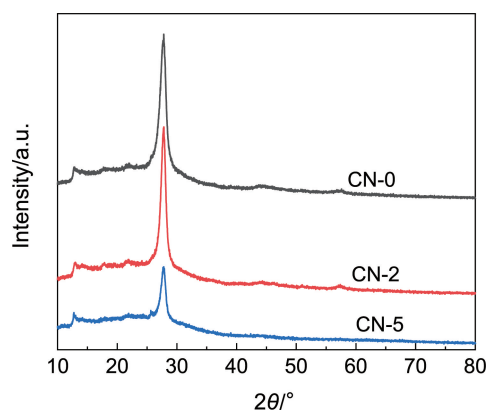


图 1 CN-0、CN-2 和 CN-5 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CN-0, CN-2 and CN-5

SEM 照片, 从图中可以看出, CN-0 团聚较为严重, 且研磨时发现该样品质地坚硬 (图 2a); CN-2 具有明显的片状结构, 且结构较为松散 (图 2b), 分析认为硫氰酸铵与双氰胺在煅烧过程中会产生气体, 这些气体在上升过程中会在 $g-C_3N_4$ 上留下孔洞, 从而增大其比表面积; 图 2c 为单独煅烧硫氰酸铵制备的 $g-C_3N_4$ (CN-5), 从图中可以看出样品结构团聚严重。此外, 从图中还能看出 CN-0 和 CN-2 的表面较 CN-5 更为疏松多孔, 这表明 CN-0 和 CN-2 的比表面积可能大于 CN-5, 比表面积的增大有利于光催化活性的提高, 这与后续的光催化实验结果一致。从图 2d 中 CN-2 的 EDX 图谱可以看出, 样品中的元素为 C, N 和 O, 前驱体硫氰酸铵中的 S 元素并没有掺杂到样品中, 这与文献[35]的报道是一致的, 缩聚过程中, S 元素会随着 SO_2 等气体的生成全部排出。

3.3 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

图 3 是样品 CN-0、CN-2 和 CN-5 的紫外-可见漫反射吸收光谱。从图中可以看出, 由于双氰胺与硫氰酸铵的缩聚程度不同, 3 种样品显示出不同的吸收带边和禁带宽度。其中, CN-0 和 CN-5 的吸收带边分别为 456 和 432 nm, 而 CN-2 的吸收带边 (447 nm) 介于二者之间, 显著的带隙能差异为采用双氰胺和硫氰酸铵制备 $g-C_3N_4$ 同质异质结提供了基础。从图中也可以看出, CN-0 和 CN-5 的禁带宽度分别为 2.72 和 2.87 eV, 而 CN-2 的禁带宽度为 2.77 eV (根据 $E_g = 1240/\lambda$ 计算), 介于 CN-0 和 CN-5 之间, 进一步证实了双氰胺和硫氰酸铵混合制备的 $g-C_3N_4$ 同质异质结具有电子耦合特性。

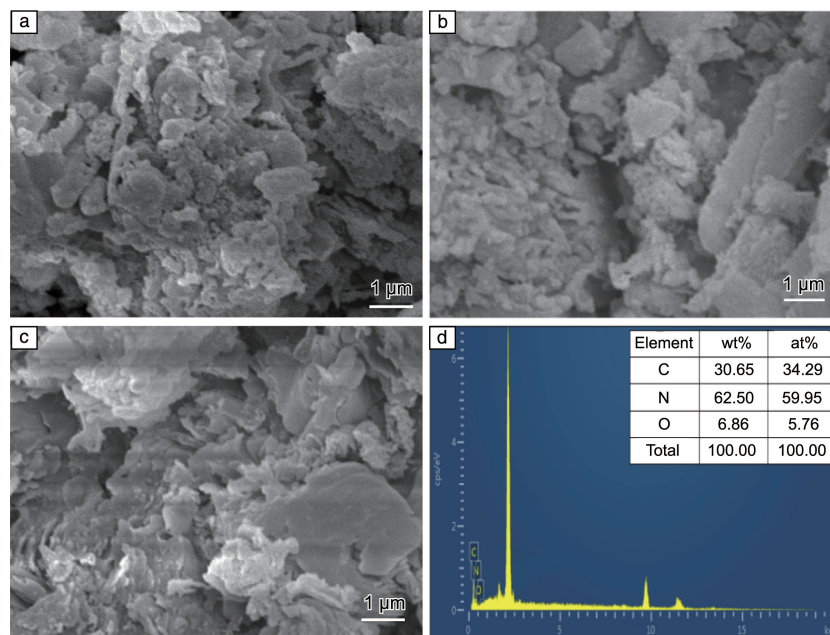


图 2 CN-0(a)、CN-2(b)、CN-5(c)的 SEM 照片及 CN-2 的 EDX 图谱(d)

Fig. 2 SEM images of CN-0 (a), CN-2 (b), CN-5 (c) and EDX spectrum of CN-2 (d)

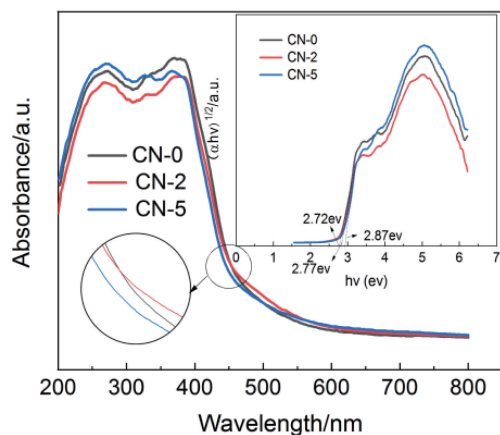


图3 CN-0、CN-2和CN-5的紫外-可见漫反射图谱及禁带宽度图
Fig. 3 UV-vis absorption spectra and bandgap width graph (interpolation) of CN-0, CN-2 and CN-5

3.4 红外光谱分析

对催化剂 CN-0、CN-2 和 CN-5 进行红外光谱分析, 以进一步研究其结构。从图 4 可以看出, 位于 810 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰对应的是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三嗪环的骨架振动特征峰; 位于 $1200\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上杂环 C—N 和 C=N 的伸缩振动吸收峰, 其中 1233 , 1311 和 1392 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—N 伸缩振动, 1464 , 1579 和 1626 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C=N 伸缩振动; $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰对应的是末端 N—H、N—H₂ 或 O—H 的拉伸振动, 这些振动分别源于不凝聚的氨基和吸收的水分子。此外, CN-2 和 CN-5 的光谱中均未发现 C—S, 与 EDX (图 2d) 结果一致。位于 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰, CN-5 的峰强度较大, 表明末端的 N—H、N—H₂ 等数量较多。

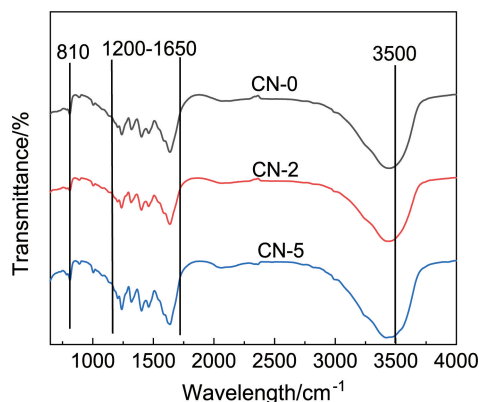


图4 CN-0、CN-2和CN-5的红外光谱
Fig. 4 FTIR spectra of CN-0, CN-2 and CN-5

3.5 荧光光谱分析

图 5 为 380 nm 激发波长下样品 CN-0、CN-2 和 CN-5 的荧光光谱。一般来说, 荧光光谱的强度与光生电子-空

穴的复合速率有关, 光谱强度越强, 其复合速率越快。从图 5 可以看出, CN-0、CN-2 和 CN-5 的最大发射峰分别位于 460.4 , 459.8 和 457.4 nm 处, 其中 CN-0 的峰强度最高; CN-2 的峰强度减弱了很多, 表明 CN-2 的光生电子-空穴复合速率降低, 催化活性提高, 与后续的光催化实验的结果相对应; 而 CN-5 的峰强度相对较低, 这是由于 CN-5 的结构缺陷数量较多 (未缩聚的 —NH 、 —NH_2)^[17], 与 XRD 图谱 (图 1) 和红外光谱 (图 4) 检测结果对应。同时可以看出, CN-2 的最大发射峰位于 CN-0 和 CN-5 之间, 表明双氰胺和硫氰酸铵混合制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成了异质结。

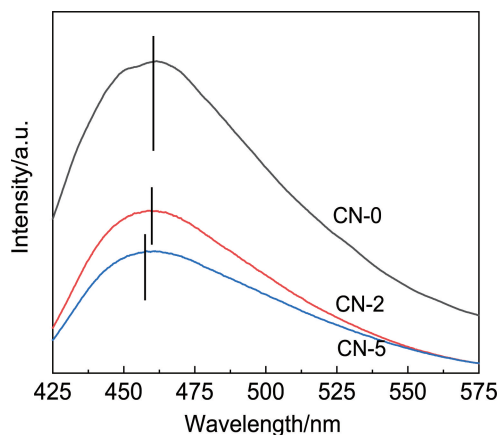


图5 CN-0、CN-2和CN-5的荧光光谱
Fig. 5 Photoluminescence emission spectra of CN-0, CN-2 and CN-5

3.6 比表面积分析

图 6 为样品 CN-0、CN-2 和 CN-5 的氮气吸附-脱附曲线, 可以看出它们均属于 IV 型吸附且具有 H3 类迟滞环, 这表明三者均属于介孔材料。比表面积的大小会影响催化剂的光催化效果, 一般来说比表面积越大的催化剂光催化效果越好。由表 1 中不同催化剂的比表面积可知, CN-2 的比表面积最大, CN-0 的次之, CN-5 的比表面积最小, 这与 SEM 照片的结果一致。

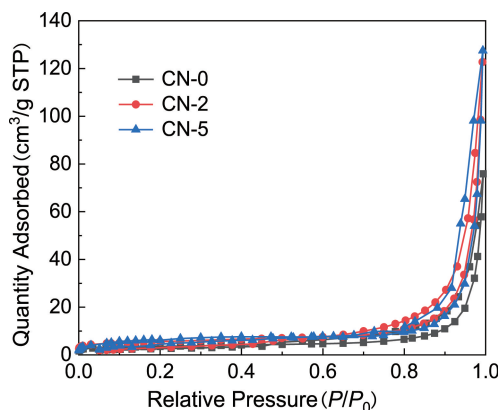


图6 CN-0、CN-2和CN-5的 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 6 N_2 adsorption-desorption curves of CN-0, CN-2 and CN-5

表 1 CN-0、CN-2 和 CN-5 的比表面积

Table 1 Specific surface area of CN-0, CN-2 and CN-5

Samples	CN-0	CN-2	CN-5
Specific surface area/(m ² /g)	18.62	22.46	11.69

3.7 光催化性能

图 7 为不同比例的前驱体制备的 g-C₃N₄ 样品 CN-0、CN-1、CN-2、CN-3、CN-4 和 CN-5 在可见光下降解 RhB 的曲线图。从图 7a 中可以看出, CN-2 的光催化降解效

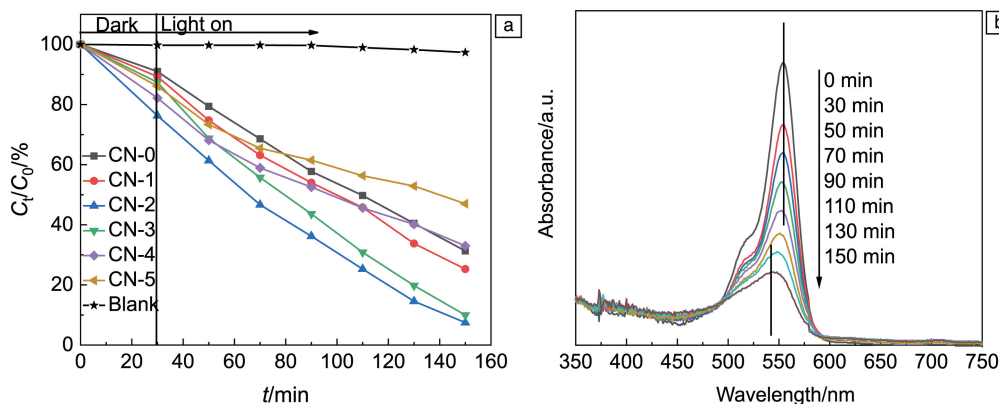


图 7 样品对 RhB 的光催化降解图(a)和 CN-2 降解 RhB 时不同反应时间的紫外-可见漫反射图谱(b)

Fig. 7 Photocatalytic degradation of RhB by the samples (a) and UV-vis spectra of different reaction times in the degradation of RhB by CN-2 (b)

3.8 循环稳定性

图 8 为 CN-2 对 RhB 的降解循环曲线, 从图中可以看出, 经过 5 次循环实验后, 催化剂的活性没有明显的下降, 依旧在 89% 以上。这表明催化剂 CN-2 的循环稳定性良好, 为以后投入实际应用提供了有力的支持。

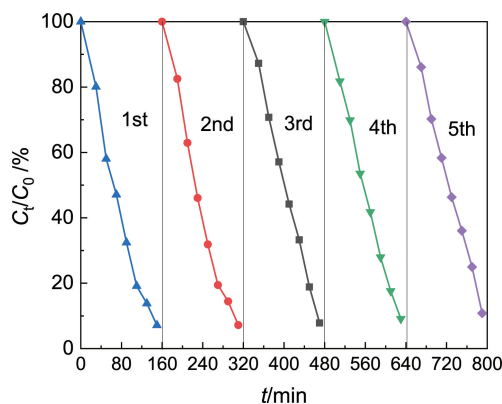


图 8 CN-2 对 RhB 的降解循环曲线

Fig. 8 Degradation cycle curves of RhB by CN-2

3.9 光催化降解 RhB 的机理

分别添加 IPA、EDTA-2Na 和 BQ 作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、空穴 (h^+) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕捉剂, 确定 CN-2 在可见光降解 RhB 时的主要活性物种, 如图 9

果最好, 光照 2 h 的降解率达到了 92.53%; 而 CN-0 的降解率为 68.89%, CN-5 的降解率仅为 53.01%。这是由于双氰胺和硫氰酸铵混合制备的 g-C₃N₄ 形成异质结提高了光生载流子的分离效率, 从而使得催化剂的光催化活性得到极大的提高。从 CN-2 降解 RhB 时不同反应时间的光谱图(图 7b)可以看出, 随着反应时间的增加, 样品在 554 nm 处的吸光度逐渐减弱, 且最大特征吸收峰从 554 nm 蓝移至 544 nm, 这是因为在反应过程中 RhB 不能被完全矿化, 生成中间产物所致^[36]。

所示。从图中可以看出, 与未添加活性物种捕捉剂相比, 添加 BQ 后光降解效果降低得最明显, 160 min 下降为 31.74%; 添加 EDTA-2Na 后效果也有所降低的原因是光催化反应过程中除了 $\cdot\text{O}_2^-$ 外还有少量 h^+ 起作用。而添加 IPA 后, 光催化降解率未发生显著变化, 说明 $\cdot\text{OH}$ 不是该反应体系下的主要活性物种。

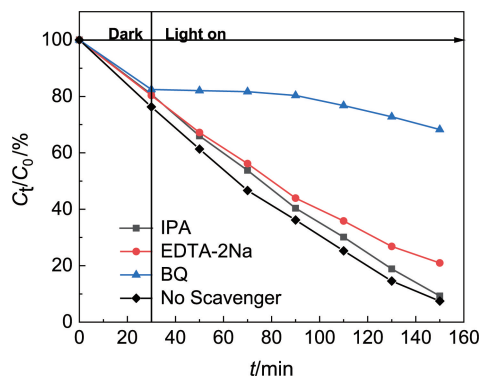


图 9 CN-2 的活性物种捕获曲线

Fig. 9 Capture curves of active species of CN-2

图 10 为可见光下复合催化剂的光催化机理示意图。采用半经验公式计算 CN-0 和 CN-5 单体催化剂的价带和导带, 如式(1)和式(2):

$$E_{\text{CB}} = \chi - E^{\circ} - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (2)$$

其中, χ 为半导体的绝对电负性, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 χ 为 4.73 eV; E^{e} 为氢标自由电子能量, 为 4.5 eV^[29]; E_{CB} 为导带位置; E_{VB} 为价带位置; E_{g} 为带隙能。由图 3 可以看出, CN-0 和 CN-5 的 E_{g} 分别为 2.72 和 2.87 eV。通过式(1)和式(2)可以计算出 CN-0 的 E_{CB} 为 -1.13 V, E_{VB} 为 +1.59 V; CN-5 的 E_{CB} 为 -1.21 V, E_{VB} 为 +1.66 V。根据文献可知, $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的标准氧化还原电位为 -0.33 V^[37], 而 CN-0 的 E_{CB} 为 -1.13 V, 因此 CN-0 上的导带电子可以将 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。而 CN-5 的 E_{VB} 为 +1.66 V, 不能达到 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位 +1.99 V^[38]。综上所述, CN-2 在光催化降解过程中起主要作用的是 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 h^+ , 这与活性物种捕捉实验结果一致。

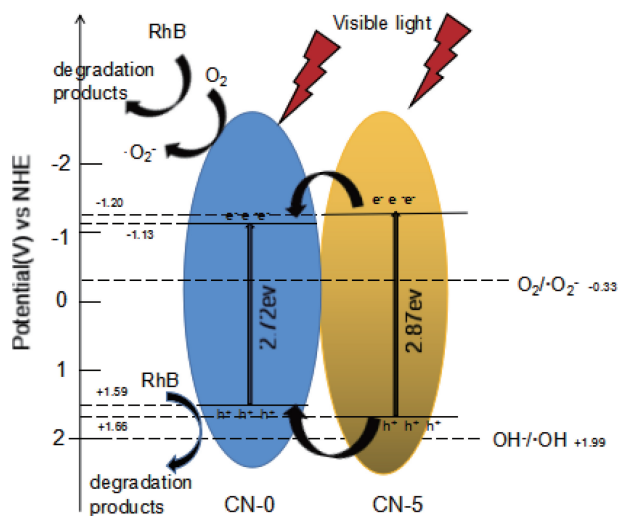


图 10 可见光下复合催化剂的光催化机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of composite catalyst under visible light

4 结论

本文研究了不同质量比的双氰胺、硫氰酸铵前驱体 600 °C 高温煅烧制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同型异质结复合材料的光催化性能, 结果表明, 双氰胺与硫氰酸铵添加比例为 3:2 时制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性最大, 光催化罗丹明 B 的 2 h 降解效率为 92.53%, 催化活性分别是用纯双氰胺和纯硫氰酸铵制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.35 倍和 1.75 倍。活性物种捕捉实验表明, 光催化反应过程中起主要作用的活性物种为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。

参考文献 References

- [1] CHEN Y, LI L, XU Q, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2021, 37(6): 2009080.
- [2] IQBAL W, YANG B, ZHAO X, *et al.* Catalysis Science & Technology

[J], 2018, 8: 4576–4599.

- [3] JIANG L, YUAN X, PAN Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 217: 388–406.
- [4] WU X, GAO D, WANG P, *et al.* Carbon[J], 2019, 153: 757–766.
- [5] CAO S, LOW J, YU J, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(13): 2150–2176.
- [6] WANG Z, HU X, ZOU G, *et al.* Sustainable Energy & Fuels[J], 2019, 3(3): 611–655.
- [7] LI J B, WU X, LIU S W. Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2021, 37(6): 2009038.
- [8] ZHAN H Q, DENG C, LIU Q, *et al.* Journal of Inorganic Chemistry[J], 2020, 36(8): 1605–1612.
- [9] WU Z, WANG L. Materials Letters[J], 2019, 234: 287–290.
- [10] REN Z, LIU X, ZHUGE Z, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2020, 41(1): 180–187.
- [11] HU J, REN L, GUO Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2005, 44(8): 1269–1273.
- [12] REN Y J, ZENG D G, ONG W J. Chinese Journal of Catalysis[J], 2019, 40(3): 289–319.
- [13] LAI Y, DAI Y, JEHNG J. Catalysis Today[J], 2019, 325: 41–46.
- [14] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* Nature Materials[J], 2009, 8(1): 76–80.
- [15] ZHANG J, ZHANG G, CHEN X, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(13): 3183–3187.
- [16] MIN S, LU G. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(37): 19644–19652.
- [17] DONG F, WANG Z, SUN Y, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2013, 401: 70–79.
- [18] LIU Z M, LI L Y, ZHU S Y, *et al.* Applied Chemical Industry[J], 2018, 47(3): 421–424.
- [19] LI Y F, ZHANG M, ZHOU L, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2021, 37(6): 2009030.
- [20] MA L, FAN H, FU K, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(8): 7093–7103.
- [21] GAO J, WANG Y, ZHOU S, *et al.* ChemCatChem[J], 2017, 9(9): 1708–1715.
- [22] WANG X, CHEN X, THOMAS A, *et al.* Advanced Materials[J], 2009, 21(16): 1609–1612.
- [23] BAI X, ZONG R, LI C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 147: 82–91.
- [24] ZHANG Y, MORI T, YE J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(18): 6294–6295.
- [25] LI Z, GU G, HU S, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2019, 40(8): 1178–1186.
- [26] CHAI B, YAN J, FAN G, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2020, 41(1): 170–179.
- [27] LI X, XIONG J, XU Y, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2019, 40(3): 424–433.
- [28] HU L, YAN J, WANG C, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J],

- 2019, 40(3): 458–469.
- [29] ZHANG B, WANG Q, ZHUANG J, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2018, 362: 1–13.
- [30] DONG F, ZHAO Z, XIONG T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(21): 11392–11401.
- [31] HU S, MA L, LI F, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(110): 90750–90756.
- [32] ZHANG J, ZHANG M, SUN R, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(40): 10145–10149.
- [33] WANG J, CHEN Y, SHEN Y, *et al.* Chemical Communications[J], 2017, 53(20): 2978–2981.
- [34] REN X C, NIAN J N, WANG X J, *et al.* Environmental Science and Technology[J], 2012, 32(5): 863–868.
- [35] CUI Y, WANG Y, WANG H, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2016, 37(11): 1899–1906.
- [36] YU K, YANG S, HE H, *et al.* The Journal of Physical Chemistry A[J], 2009, 113(37): 10024–10032.
- [37] HUANG S, ZHONG J, LI J, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2016, 84: 65–70.
- [38] KONG L, JIANG Z, LAI H H, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2012, 293: 116–125.

(编辑 吴 锐)