

RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 复合材料的制备及其光催化性能

钟梓俊 许若鹏 黄浪欢* 谭绍早 罗梓蓉
(暨南大学化学与材料学院化学系, 广州 510632)

摘要: 通过热解-水热两步法制备了石墨烯/石墨相氮化碳/二硫化钼 (RGO/g-C₃N₄/MoS₂) 复合材料并使用多种分析表征手段对 RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 的结构、形貌及光催化性能进行分析。结果表明, 具有异质结构的 g-C₃N₄/MoS₂ 与 RGO 复合后, 通过良好的界面接触和电荷的快速转移, 增强了其光生电子-空穴的分离。经可见光照射 120 min 后, RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 复合材料可降解 97% 亚甲基蓝。此外, 循环实验表明 RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 复合材料具有良好的稳定性, 经 5 次循环仍能保持 93.2% 的光催化活性。

关键词: 光催化; 氮化碳; 二硫化钼; 石墨烯; 可见光

中图分类号: O614.61+2; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)01-0073-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.024

Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Activity of RGO/g-C₃N₄/MoS₂ Composite Photocatalysts

ZHONG Zi-Jun XU Ruo-Peng HUANG Lang-Huan* TAN Shao-Zao LUO Zi-Rong
(College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride/molybdenum disulfide composites (RGO/g-C₃N₄/MoS₂) were synthesized via the pyrolysis-hydrothermal two-step method. The structures, morphologies and photocatalytic properties of as-prepared composites were characterized by various analytical characterization methods. With the good interface contact and rapid transfer of charge, the composites could enhance the photoelectron-hole separation. The results show that the GCM composites could degradation 97% methylene blue (MB) in 120 min under the irradiation of visible-light and the highest apparent reaction rate constant (*k*) value was 0.028 09 min⁻¹. Moreover, the cycle experiments show that the composites had good stability and could maintained 93.2% photocatalytic activity after 5 cycles.

Keywords: photocatalysis; carbon nitride; molybdenum disulfide; graphene; visible light

0 引 言

能源枯竭和环境污染一直是当今世界面临的两大难题。半导体光催化技术因具有清洁无污染等优点, 在分解水制氢以及有机物污染物降解等领域有着广阔的应用前景^[1-3]。然而, 高效稳定的光催化材料的合成仍然是制约光催化技术实用化的关键。

近年来, 二维半导体材料受到人们的广泛关

注^[4-6]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为其中的一员, 因具有良好的化学稳定性、热稳定性和较为合适的价带、导带位置, 被认为是较有前途的光催化剂^[7]。然而, g-C₃N₄ 存在比表面积低, 光生载流子易复合等缺点, 极大地抑制了其发展。因此, 近年来关于 g-C₃N₄ 的研究主要集中在对 g-C₃N₄ 进行改性以提高其光催化活性方面^[8-12]。其中, 与其他半导体复合是较为常见的一种手段。由于 MoS₂ 具有可变的能带分层结

收稿日期: 2018-08-16。收修改稿日期: 2018-10-30。

广东省科学技术厅(No.2016A010103047)资助项目。

*通信联系人。E-mail: thuanglh@jnu.edu.cn

构,并且和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能级非常匹配,能够有效地增强可见光吸收并加速光生电子-空穴对的分离,将其与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合一直是此方面的研究热点^[13]。此外,在光催化领域,亦有研究者将还原氧化石墨烯(RGO)与半导体光催化剂相复合,形成纳米复合光催化材料,利用 RGO 能够增加光催化剂的比表面积,促进光生载流子的分离的特点,提高复合材料的光催化活性^[14-18]。

为了进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,以三聚氰胺为前驱体,利用热解法合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,在此基础上,水热处理 GO, MoS_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的混合溶液,获得 RGO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ / MoS_2 复合材料,对所获得复合材料的结构和形貌进行了表征分析,并考察了其在可见光辐照下光催化降解亚甲基蓝的光催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)^[19], MoS_2 是由质量比为 1:2 的钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)在 700 °C 的马弗炉煅烧 2 h 所得。RGO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ / MoS_2 通过热解-水热两步法制备而成。如图 1,首先,取 0.2 g 的 MoS_2 和 2 g 的三聚氰胺于研钵中充分研磨,置于 550 °C,升温速度为 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的管式炉中保温 2 h,并通入 N_2 保护。待反应结束后,经过洗涤、干燥后得到复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$,记为 CNM。随后,取 20 mL GO 溶液(4 mg $\cdot\text{mL}^{-1}$)超声 20 min 使其成为均匀溶液。向溶液中加入 0.15 g 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 粉末,超声 2 h 使其分散均匀。将溶液转移到高压反应釜中,水热 180 °C 下反应 6 h。冷却至室温,将水凝胶取出,用去离子水浸泡 12 h 以除去杂质,冷冻干燥得到气凝胶,记为 GCM。

1.2 催化剂的表征

采用 MSAL-XD2 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 分析,测试电压 36 kV,电流 20 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$)作为辐射源,扫描速率为 4° $\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 5°~80°;采用 Thermo Nicolet-6700 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对样品进行红外光谱分析,扫描次数 32 次,测试范围 4 000~400 cm^{-1} ;采用 JEOLJEM-7600F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌,测试电压为 15 kV;采用 Philips Tecnai-10 透射电镜(TEM)以及 JEOL 2010 高分辨透射电镜(HRTEM)表征样品的微观形貌,测试加速电压为 200 kV;采用 Hitachi 330 型紫外可见漫反射分光光度计(UV-Vis)进行紫外-吸收光谱测试,扫描范围 200~800 nm;采用 F-4500 型荧光光谱仪(PL)对样品进行荧光光谱分析,激发波长为 370 nm;X 射线光电子能谱(XPS)由 ESCALAB-250 型光电子能谱仪测定,X 射线源采用 Al 靶 $K\alpha$ 射线;用 Bruker E500 ESR 光谱仪记录粉末中的 h^+ ,水中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和含有 5,5-二乙基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)的甲醇中的 $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 信号,调制频率为 100.00 kHz,调制幅度为 2.00 G,扫描宽度为 100.00 G,时间常数为 40.960 ms,转换时间为 40.00 ms,扫描时间为 80.720 s;采用 TOC-LCPH 型总有机碳(TOC)分析仪检测反应溶液中的总有机碳;采用 4000-Q-TRAP 型液相质谱仪(LC/MS)进行中间产物分析,质谱仪配备有电喷雾(ESI)电离源并以正离子操作,操作电压为 5.5 kV。

1.3 催化剂的评价

以 300 W 的氙灯(北京中教金源)为光源,使用滤光片($\lambda<420\text{ nm}$)除去光源中的紫外光。将 50 mg 光催化剂加入到 100 mL 的亚甲基蓝溶液(MB, 30 mg $\cdot\text{L}^{-1}$)中。光照前溶液在黑暗中磁力搅拌 2 h 以达

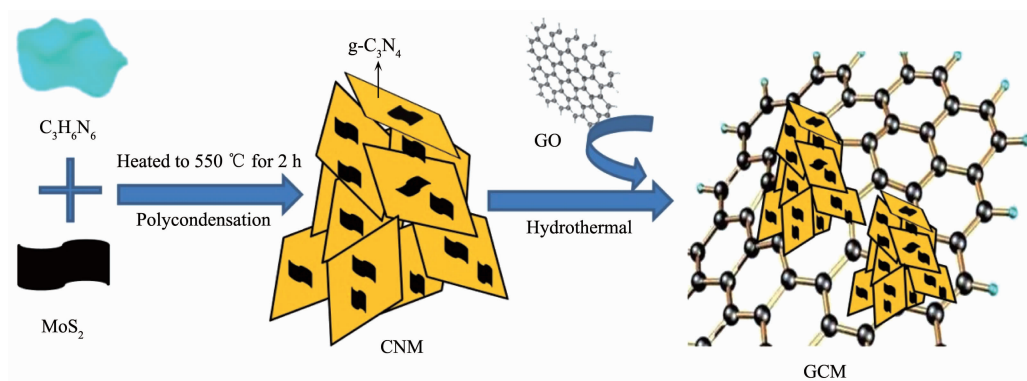


图 1 GCM 的制备的示意图

Fig.1 Schematic illustration of the preparation of the GCM

到吸附-脱附平衡。光照过程中每 20 min 取 5 mL 样液,离心取上层清液置于紫外-可见分光光度计中测量 $\lambda=664$ nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 的结构分析

图 2 是样品的 XRD 图。图中 g-C₃N₄ 在 12.93° 和 27.6° 处的 2 个特征峰,分别对应于 g-C₃N₄ 的(100)和(002)晶面(PDF No.50-1250)^[20-21]。MoS₂ 的 XRD 图与标准卡片(PDF No.37-1492)基本一致。对于 RGO,其 25° 的衍射峰对应于其(002)晶面^[22]。值得注意的是,在复合物 CNM 和 GCM 中均观察到了 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 的特征衍射峰,这说明 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 成功复合。此外,GCM 没有观察到 RGO 的衍射峰,可能是由于石墨烯发生层间剥离,重新堆叠后其层间的无序度增加。

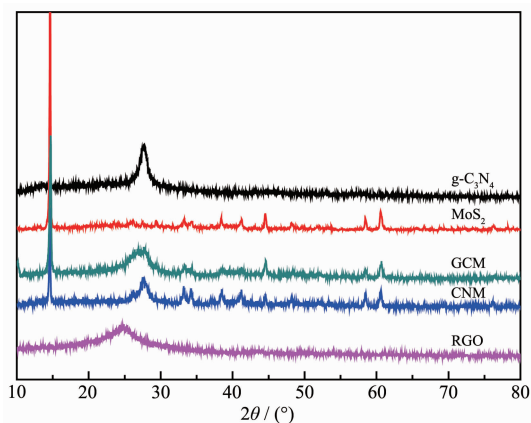


图 2 g-C₃N₄, MoS₂, RGO, CNM 和 GCM 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of g-C₃N₄, MoS₂, RGO, CNM and GCM

为了确定样品分子中的化学键或官能团,对样品进行了红外表征。如图 3 所示,在 g-C₃N₄ 的图谱中,其 1 630、1 320 和 1 240 cm⁻¹ 处的峰对应于 CN 杂环化合物的伸缩振动,而 808 cm⁻¹ 的峰则对应于均三嗪 NH 的呼吸峰^[23]。在 MoS₂ 的图谱中,467 cm⁻¹ 的吸收峰归因于 Mo-S 键的形成,其它在 1 624、1 120、603 cm⁻¹ 的峰则归属于片层 MoS₂^[24]。在 CNM 的图谱中,存在 g-C₃N₄ 与 MoS₂ 的特征吸收峰,说明 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 成功复合。而在 GCM 的图谱中,未发现含氧官能团,且与 CNM 的图谱基本一致,表明 GO 被还原成 RGO,同时在复合 RGO 后 CNM 的表面官能团特性未发生明显变化。

图 4(a)是 GCM 的 XPS 全谱图,结果表明样品只

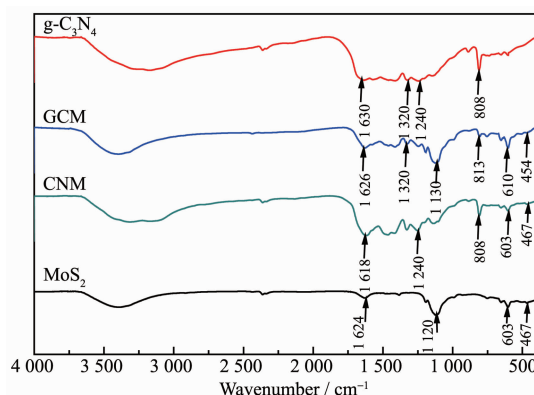


图 3 g-C₃N₄, MoS₂, CNM 和 GCM 的红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of pure g-C₃N₄, MoS₂, CNM and GCM

含 C、N、O、Mo、S 等元素,含量分别为 50.35%、40.19%、5.7%、1.63%、2.14%(n/n)。图 4(b)是 GCM 的 C1s 高清图谱,通过拟合分峰得到 284.7、285.5、288.1 和 288.5 eV 四个峰。其中 284.7 eV 的峰来自类石墨的 C-C 键的 sp^2 杂化^[13],285.5 和 288.1 eV 的峰分别归属于 RGO 中的 C-OH 和 C-OOH^[25],而 288.5 eV 处的峰则归属于氮化碳(N-C=N)均三嗪的 sp^2 杂化。GCM 的 N1s 图谱(图 4(c))可以拟合合成 3 个峰,结合能分别是 398.7、399.9 和 401.1 eV。其中 398.7 eV 处的峰归属于 sp^2 杂化的 N 原子(C-N=C),399.9 eV 处的峰归属为连接环状结构的 N 原子(N-(C)₃),而 401.1 eV 处的峰则可能归属于层状结构边缘的氨基中的 N 原子 ((C)₂-N-H)^[26]。与 CNM 的 XPS 图谱(图 4(d~e))对比,GCM 的 C1s 和 N1s 出峰位置都略有增高,这可能是高导电性 RGO 的引入导致 CNM 周围的电荷密度降低,从而增强了其内部的结合能^[27]。

2.2 RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 的形貌分析

图 5 是样品的 SEM 图。图 5(a)是片层堆叠成块状的微米级别的 g-C₃N₄,图 5(b)是纳米片层的 MoS₂。图 5(c)是前期制备出的特殊形貌的 CNM,2 种片层形貌的样品有效地复合在一起,MoS₂ 片层穿插在 g-C₃N₄ 的片层之中。图 5(d)是水热法制备的多孔的 RGO。从 GCM 的 SEM 图(图 5(e))中可以看出,CNM 能均匀地负载在 RGO 的表面上。

图 6 是 GCM 样品的 TEM 图。在图 6(a)中,可以清晰地看到尺寸大概为 1~2 μm 的负载物负载在石墨烯片层上。而在图 6(b)中,可以清楚地看到 3 种材料的复合,其中 MoS₂ 的小片层从 g-C₃N₄ 的片层中伸出,与 SEM 中看到的形貌相对应。图 6(c)则是

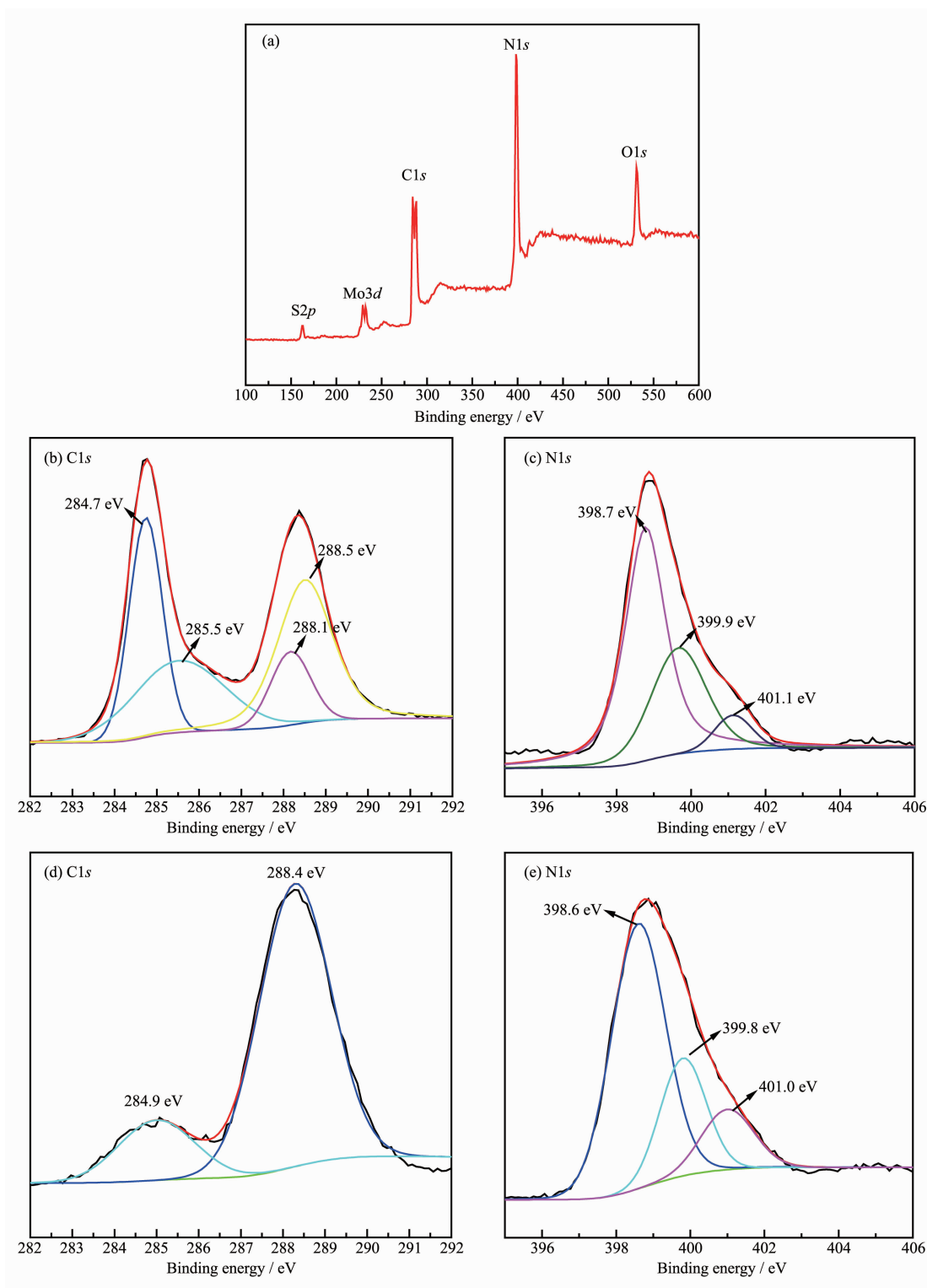


图 4 GCM 的 XPS 图谱: (a) 全谱图, (b) C1s 图谱, (c) N1s 图谱; CNM 的 XPS 图谱: (d) C1s, (e) N1s

Fig.4 XPS spectra of survey (a), C1s (b) and N1s (c) of the GCM; XPS spectra of C1s (d) and N1s (e) of the CNM

GCM 的 HRTEM 图, 由图可见, MoS_2 的晶格条纹 (0.23 nm) 对应于它的 (104) 晶面 (PDF No.37-1492)。

2.3 RGO/g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 的光谱分析

图 7(a) 为各样品的紫外可见漫反射图谱。可以

看出, 各样品均能响应可见光。根据测试结果, 用 $(Ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图, 其中 A 为紫外可见漫反射的吸光度, h 为普朗克常量, ν 为入射光子频率, $h\nu = 1240/\lambda$, λ 为入射光波长, 可估算出 g- C_3N_4 , MoS_2 , CNM 和

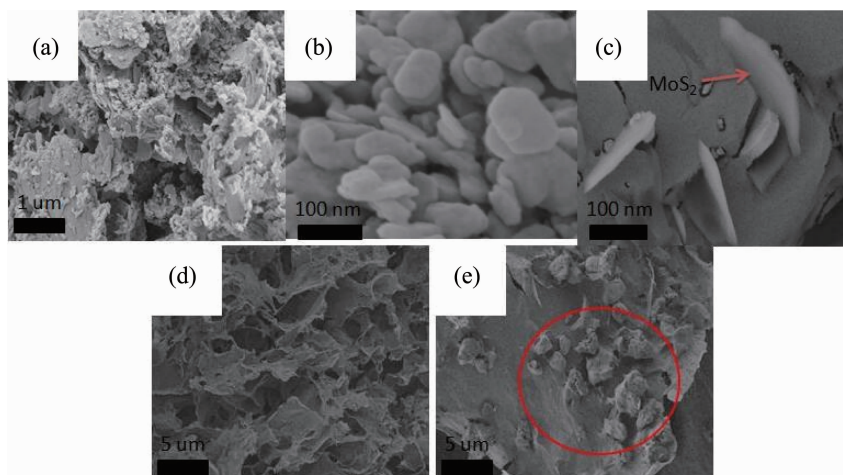
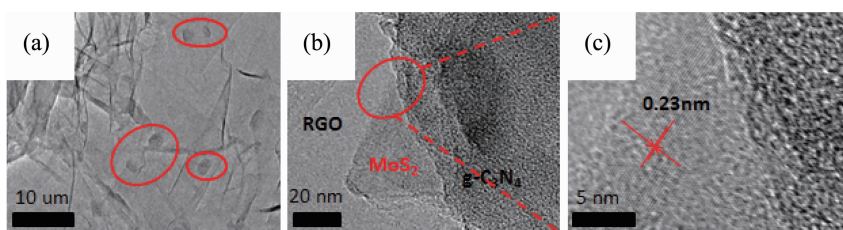
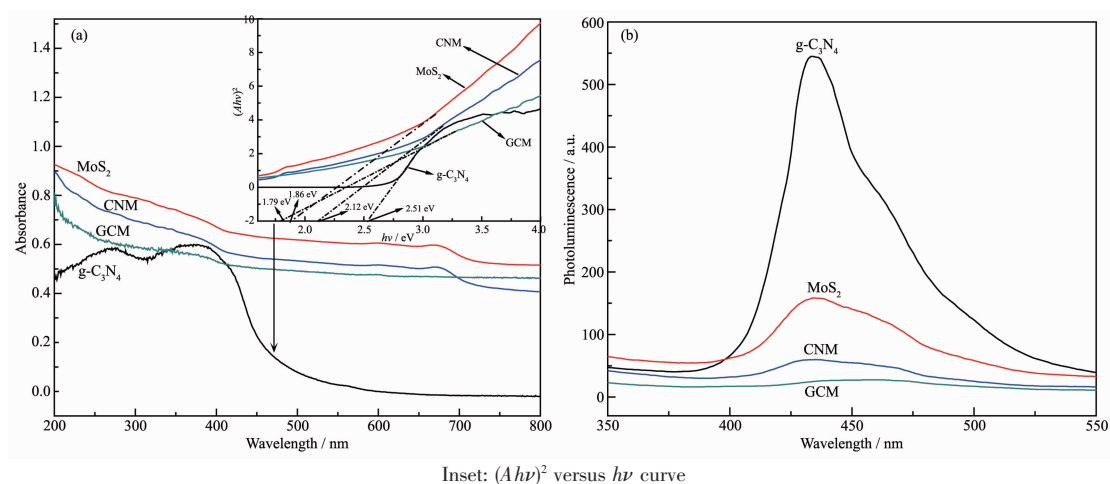
图 5 (a) g-C₃N₄, (b) MoS₂, (c) CNM, (d) RGO 和(e) GCM 的 SEM 图Fig.5 SEM images of (a) g-C₃N₄, (b) MoS₂, (c) CNM, (d) RGO and (e) GCM

图 6 GCM 的 TEM (a, b)和 HRTEM (c)图

Fig.6 TEM (a, b) and HRTEM (c) images of GCM

图 7 g-C₃N₄, MoS₂, CNM 和 GCM 的(a)紫外可见漫反射图谱和 PL 图谱(b)Fig.7 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra and (b) photoluminescence emission spectra of g-C₃N₄, MoS₂, CNM and GCM

GCM 的禁带宽度分别为 2.51, 1.86, 2.12 和 1.79 eV。利用荧光光谱仪对不同样品中光生电子-空穴的分离效率进行了分析,结果如图 7(b)所示。由图可见, g-C₃N₄ 在 445 nm 附近有很强的荧光发射峰,而 MoS₂ 的 PL 峰比较低是因为 MoS₂ 粉末颜色太深所致。很明显, CNM 和 GCM 的发光强度明显低于纯的 g-C₃N₄, 且复合了 RGO 的 GCM 的发光强度最低。这

种现象可归因于 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 之间因 RGO 引入而发生了有效的电荷转移,从而抑制了材料光生电子-空穴对的复合,这对提高材料的光催化降解性能有利^[28]。

2.4 RGO/g-C₃N₄/MoS₂ 的光催化性能测试

样品的光催化活性通过在可见光照射下降解 MB(100 mL 30 mg·L⁻¹)来测试,如图 8 所示,图中 C₀

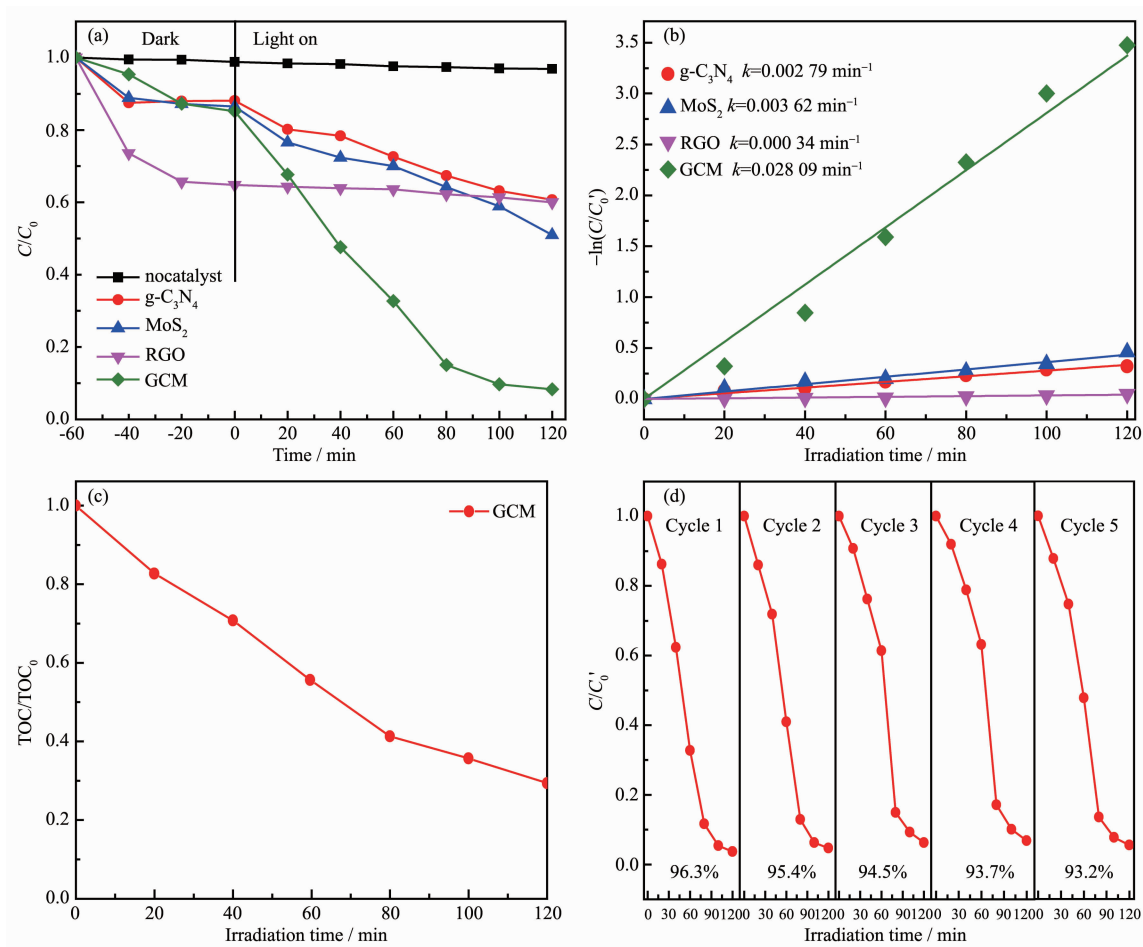


图 8 不同样品在可见光照射下($\lambda > 400$ nm)对亚甲基蓝的光降解曲线(a)和速率常数曲线(b);

GCM 中 MB 的 TOC 去除率曲线(c)和循环测试曲线(d)

Fig.8 Photocatalytic degradation (a) and the photodegradation plots with the apparent reaction rate constants k (b) of different samples under visible light for the photodegradation of MB ($\lambda > 400$ nm); TOC removal of MB (c) and cycling runs of GCM (d)

为 MB 的初始浓度, C_0' 为吸附-解吸平衡后的 MB 浓度, C 为光照一段时间后 MB 的浓度。空白实验表明, 仅有光照无催化剂时, 亚甲基蓝溶液的浓度几乎没有变化, 表明亚甲基蓝具有良好的稳定性。由图 8 (a) 可见, 在暗反应中 GCM 对于亚甲基蓝的吸附性能弱于 RGO 和 MoS_2 , 这是因为在 GCM 中, 原有材料的活性位点相应减少。然而, 在可见光照射下, 吸附性能较差的 GCM 拥有着优异的光催化降解能力, 经过 2 h 的照射时间, GCM 对亚甲基蓝的降解率能达到 97%。图 8(b) 为根据一阶动力学方程 $-\ln(C/C_0') = kt$, 由 $-\ln(C/C_0')$ 对时间 t 作图得到光照条件下光催化剂对亚甲基蓝的降解动力学曲线, 由直线的斜率可得到速率常数 k 。计算表明, GCM 的光催化降解性能最强, 其反应速率常数达到 $0.028\ 09\ \text{min}^{-1}$ 。为了进一步了解光催化剂的矿化性质, 对 GCM 降

解亚甲基蓝进行 TOC 测试 (TOC_0 为光照前 MB 的 TOC 初始浓度)。如图 8(c) 所示, 2 h 的光照时间后, TOC 去除率已达到 70%。证明大多数染料分子在光降解过程中被矿化。图 8(d) 为样品的循环性能测试结果, GCM 在 5 次循环反应过程后仍然能够保持 93.2% 的降解率, 表明该样品具有良好的重复使用性能。

通过 LC/MS 对降解亚甲基蓝的中间产物进行分析。如图 9 所示, 对于未反应的 MB 溶液, 谱图在 $m/z = 284.0$ 处存在 1 个强峰, 对应的是亚甲基蓝的特征峰^[29]。光照 1 h 后, 该峰相对减弱, 同时出现一些新峰, 这表明亚甲基蓝在降解期间产生了中间体。根据其质量推测, 在亚甲基蓝降解过程中通过去甲基化裂解形成天青 A、天青 B 和天青 C (m/z 分别为 256.0、270.0 和 242.0)^[30], 同时也表明甲基和 N 原子

之间的 N-C 键容易被破坏。光照 2 h 后, 上述出现的峰基本都消失了, 证明亚甲基蓝已经基本降解完成。(m/z=274.1 处的峰, 来自于测试过程中加入的杂质。)

为了确定该光催化过程中的主要活性物质, 对样品进行了具有 DMPO 技术的 ESR 测试。如图 10 (a,b) 所示, 当样品暴露于可见光时, 分别在水和甲醇

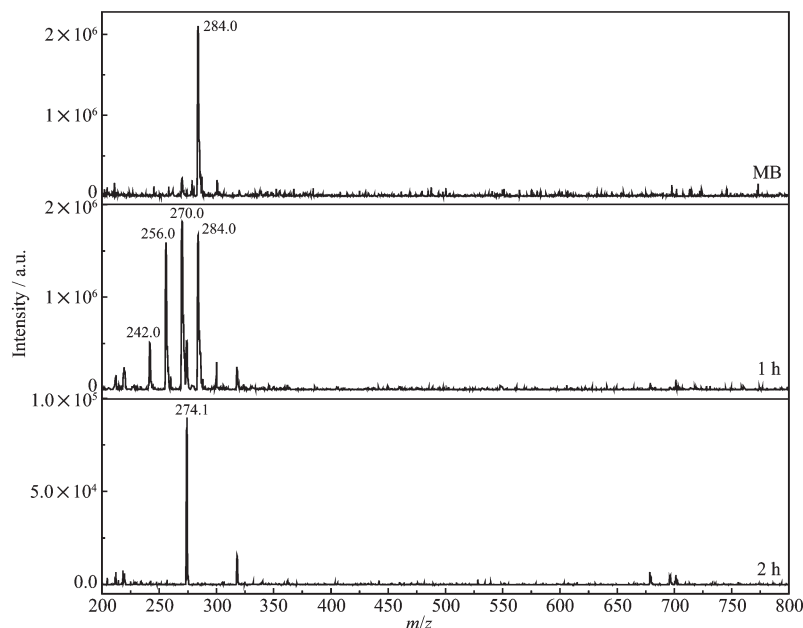
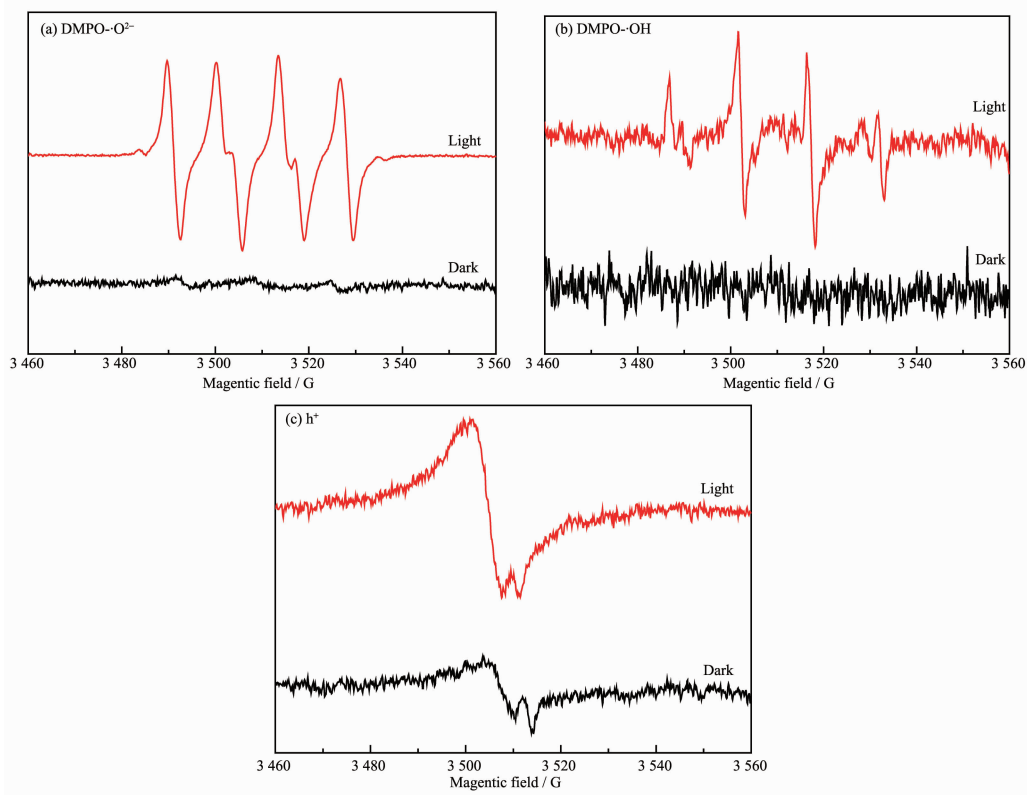


图 9 光照 1 和 2 h 后亚甲基蓝降解中间产物的 LC/MS 谱图

Fig.9 LC/MS spectrum of MB and MB degradation products using GCM after visible light irradiation for 1 and 2 h



(a) $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2 \cdot$ in methanol dispersion (b) $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ in aqueous dispersion and (c) h^+ in powder

图 10 可见光照射前后 GCM 的 ESR 光谱

Fig.10 ESR spectra of GCM before and after visible light irradiation

溶液中检测到典型的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 信号,而在黑暗中没有观察到信号。 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{O}_2^-$ 的 ERS 信号具有 4 个特征峰,证明了 GCM 导带中的光生电子可在光降解期间转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。与 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{O}_2^-$ 相比, $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 的信号在可见光下相对更弱,表明 $\cdot\text{OH}$ 在光催化过程中起部分作用, $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的光催化活性基团。此外,在光照下 h^+ 的峰强度比在黑暗中强得多(图 10(c)),这表明 h^+ 在增强的光催化性能中也起着至关重要的作用。

2.5 RGO/g- C_3N_4 /MoS₂ 的光催化性能机理分析

图 11 为 GCM 的光催化机理示意图。因为 MoS₂ 和 g- C_3N_4 之间有着匹配的能带结构,在光照条件下,MoS₂ 和 g- C_3N_4 都能激发光生电子和空穴。由于 g- C_3N_4 的导带位置高于 MoS₂ 的导带,g- C_3N_4 受激产生的电子通过 RGO 迅速传递到 MoS₂ 的导带上。同时,MoS₂ 价带上的空穴则通过 RGO 传递到 g- C_3N_4 的价带上^[31]。随后 g- C_3N_4 的导带进一步将电子传导到 RGO 片层上,以多步电子传导代替一步电子传导,从而延长电子与空穴的分离时间。在这里,由于 RGO 拥有出色的导电性能,能够充当 g- C_3N_4 和 MoS₂ 中间电子传输媒介。载流子迁移到催化剂的表面生成羟基自由基和超氧自由基与水中的有机染料分子迅速反应,达到降解的效果。因此这种三元复合物的形成有效降低了电子-空穴的复合率,从而极大提高了其光催化效率。

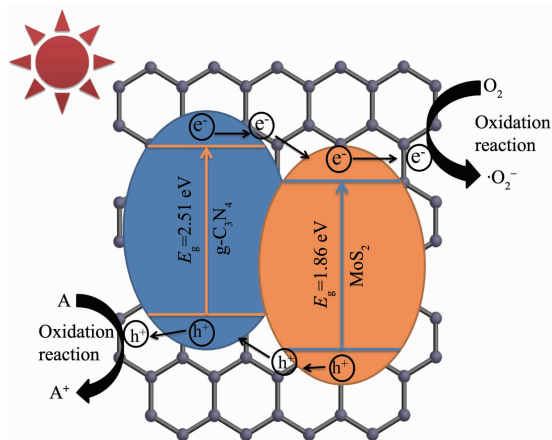


图 11 GCM 复合材料光催化降解机理图

Fig.11 Scheme of photocatalytic mechanism of GCM

3 结 论

通过热解-水热两步法成功合成了 g- C_3N_4 /MoS₂/RGO 复合材料,该复合材料在可见光照射下,对亚甲基蓝具有良好的降解效果。由于 g- C_3N_4 与 MoS₂

相匹配的能带结构,使得它们形成稳定的异质结,在此基础上复合 RGO,作为整个材料的电子传输媒介,能够有效的增强其光生电子-空穴的分离,使得光生电子和空穴在材料表面能够得到较大程度的累积,从而增强材料的光催化降解性能。此外,样品经 5 次循环,光催化活性仍然能够保持 93.2%,该结果对提高光催化剂的活性具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(2): 229-251
- [2] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **125**:331-349
- [3] Li X, Yu J G, Low J X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**: 2485-2534
- [4] Chauhan R, Kumar A, Chaudhary R P. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **270**:655-660
- [5] Zhang Z Y, Li A R, Cao S W, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:5217-5222
- [6] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**,**7**:699-712
- [7] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(1):68-89
- [8] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115** (15):7355-7363
- [9] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:4893-4908
- [10] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**174**: 175:445-454
- [11] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2010**,**26**(6):3894-3901
- [12] Hou Y, Wen Z H, Cui S M, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(43): 6291-6297
- [13] Li J, Liu E Z, Ma Y N, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**364**:694-702
- [14] Pei S F, Cheng H M. *Carbon*, **2012**,**50**(9):3210-3228
- [15] Ng Y H, Lwase A, Kudo A, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, **1**(17):2607-2612
- [16] Zhang J, Yu J G, Jaroniec M, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(9): 4584-4589
- [17] Meng F K, Li J T, Cushing S K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(28):10286-10289
- [18] Zhang H, Fan X F, Quan X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**(13):5731-5736
- [19] He H J, Huang L H, Zhong Z J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **441**:285-289

- [20]Jo W K, Adinaveen T, Vijaya J J, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6** (13):10487-10497
- [21]Liao G, Chen S, Quan X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(6): 2721-2726
- [22]Luo Q P, Yu X Y, Lei B X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(14):8111-8117
- [23]Ge L, Zuo F, Liu J K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116** (25):13708-13714
- [24]Zhou W J, Yin Z Y, Du Y P, et al. *Small*, **2013**,**9**(1):140-147
- [25]Dai K, Lu L H, Liu Q, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(17): 6295-6299
- [26]Yang X F, Chen Z P, Xu J S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(28):15285-15293
- [27]Fan Y Y, Ma W G, Han D X, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27** (25):3767-3773
- [28]Hou Y, Wen Z H, Cui S M, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(43): 6291-6297
- [29]Mansur A, Mansur H, Ramanery F, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**158-159**:269-279
- [30]Rauf M, Meetani M, Khaleel A, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **157**:373-378
- [31]Wu M H, Li L, Xue Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**228**:103-112