

# N缺陷 g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 异质结光催化剂的 制备及高效去除 NO 性能

康莎, 章柯, 卫亚静, 王传义  
(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

**摘要** 采用简单的溶剂热法合成了一系列具有N空位的g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>复合光催化剂. 通过缺陷工程和异质结的协同作用, 所设计的最佳比例g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>复合材料的光催化性能分别是g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>和CdS的2.7和2.4倍. 由于光吸收率的提高和界面电荷迁移的改善, 在可见光照射下, 10 min内g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>对流动反应器内的NO去除率达到60.21%, NO<sub>2</sub>的生成率仅为2.08%. 通过电子顺磁共振(EPR)和捕获实验分析了活性物种并推断出光生载流子的迁移途径. 此外, 通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in-situ* DRIFTS)进一步揭示了g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>体系光催化去除NO的机理. 研究结果为利用空位工程和异质结构的协同作用有效去除NO提供了新的思路和实验依据.

**关键词** 光催化; NO; g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>; Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; CdS

中图分类号 O643 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240488

## *In-situ* Construction of N-defective g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Schottky Junction for High-efficiency Photocatalytic NO Removal

KANG Sha, ZHANG Ke\*, WEI Yajing, WANG Chuanyi\*  
(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology,  
Xi'an 710021, China)

**Abstract** The synergy of two widely developed modulation techniques, defect engineering and heterostructure construction, was integrated to substantially improve photocatalytic performance and a series of N-defective g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> photocatalysts were successfully constructed. Through the rational combination of vacancy engineering and multi-component charge transfer mode, the photocatalytic performance of the designed optimal g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> photocatalyst reached equilibrium at 60.21% within 10 min of visible light irradiation in a flow reactor, which was 2.7 and 2.4 times that of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> and CdS, respectively. Furthermore, the NO<sub>2</sub> production rate of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> is several times lower than other catalysts. Additionally, the charge carrier transfer pathway was deduced by analyzing the active species *via* electron paramagnetic resonance (EPR) and trapping experiment. The *in-situ* diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (*in-situ* DRIFTS) experiment further revealed the mechanism of photocatalytic removal of NO in the g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> system. This research provides a new standpoint for the reasonable design of vacancy engineering and heterogeneous structures for effective NO removal.

**Keywords** Photocatalysis; NO; g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>; Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; CdS

收稿日期: 2024-10-29. 网络首发日期: 2025-01-02.

联系人简介: 章柯, 男, 博士, 副教授, 主要从事环境与能源光催化方面的研究. E-mail: kezhang@sust.edu.cn

王传义, 男, 博士, 教授, 主要从事环境与能源光催化方面的研究. E-mail: wangchuanyi@sust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52161145409)和陕西省教育厅科学研究计划项目(批准号: 23JP011)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52161145409) and the Scientific Research Program of Education Department of Shaanxi Provincial Government, China(No. 23JP011).

大气中的 $\text{NO}_x$ 会对环境造成一系列污染,如酸雨、光化学烟雾和温室效应等.目前常见的 $\text{NO}_x$ 去除方法有选择性催化还原法(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)、生物过滤法和湿法洗涤等<sup>[1]</sup>,但这些传统方法不适用于去除大气中低浓度的 $\text{NO}_x$ .太阳能光催化技术具有无二次污染、操作简单及稳定性好的特点,是一种既经济又环保的方法,通常被用来去除大气中低浓度 $\text{NO}_x$ .其去除原理是催化剂在光照下产生光生电子-空穴,激发态电子和空穴迁移到半导体表面后,与表面吸附的分子反应产生羟基、超氧自由基和单线态氧等环境友好的活性物种, $\text{NO}$ 吸附到光催化剂表面与这些活性物种发生氧化反应,逐步被转化为 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}_3$ 等无害物质,实现 $\text{NO}_x$ 的去除.

目前已经开发出多种光催化去除 $\text{NO}_x$ 的催化剂,包括钛基材料、铋系材料和石墨相氮化碳等,并采取了不同的策略,如调控反应活性物种、增强 $\text{NO}$ 的吸附与活化过程以及使用多场耦合的方法来提高光催化去除 $\text{NO}_x$ 的效率.然而,光催化剂去除 $\text{NO}_x$ 的催化活性受多种因素的影响,包括光催化剂的能带结构、比表面积和粒径尺寸等.在这些因素中,催化剂的能带结构尤其关键,其价带和导带的位置以及带隙宽度不仅决定了光生载流子的分离效率,还直接影响了光吸收能力<sup>[1]</sup>.由于单一半导体光生载流子的复合率较高,对太阳能的转化效率低,导致其催化活性低,因此,通过改性来调节其能带结构变得尤为重要.常见的改性方法包括元素掺杂、缺陷工程、表面修饰以及异质结构建等<sup>[2-4]</sup>.其中,异质结催化剂可以建立合适的能带结构,调控电子传输途径,加速分离光生载流子以及抑制光腐蚀,从而提高光催化性能<sup>[5-7]</sup>. $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 是一种表面带有羟基、氧或氟等官能团的新型层状材料,不仅具有良好的亲水性,还可作为固定位点,有利于与其它半导体材料紧密接触<sup>[8]</sup>.此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 还具有良好的导电性,可促进电子空穴迁移和抑制光生载流子重组.我们<sup>[9]</sup>曾成功制备了具有N缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂,该催化剂对氮氧化物的光催化去除率仅为48%,其光催化性能还有很大的提升空间.

$\text{CdS}$ 是一种n型半导体,因具有合适的能带结构和强烈的光响应而在光催化领域备受关注<sup>[10-12]</sup>.然而,光生载流子的快速重组和严重的光腐蚀阻碍了其在光催化领域的应用<sup>[13,14]</sup>.研究者对 $\text{CdS}$ 进行了各种改性,如形态改性、缺陷工程和表面光敏化等.特别是通过将 $\text{CdS}$ 与其它材料复合,可以实现光生载流子的有效分离和界面传输<sup>[11,15,16]</sup>.Wang等<sup>[17]</sup>构建了 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ 异质结光催化体系,在该体系中, $\text{CdS}$ 接受光生电子,同时光生空穴向 $\text{C}_3\text{N}_4$ 移动,由于单向内电场的作用,光生电子-空穴对的重组可以被有效抑制.构建 $\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{CdS}$ 复合光催化体系有望进一步提高光吸收范围,优化光生载流子的传输途径<sup>[14,18,19]</sup>,从而有效提高光催化去除 $\text{NO}$ 性能.

本文采用溶剂热法制备了一系列具有N缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 异质结光催化剂,大大提高了光生载流子的分离效率,并改变了空气中 $\text{O}_2$ 的吸附.该光催化剂在可见光照射下可去除流动反应器中60.21%的 $\text{NO}_x$ ,而 $\text{NO}_2$ 的生成率仅为2.08%,表明N缺陷的形成和异质结的构建对制备可高效去除 $\text{NO}_x$ 的光催化剂具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛碳化铝( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,纯度98.0%,400目),宁波金磊纳米科技有限公司;四水合硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、硫代乙酰胺( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、3-氨基-1,2,4-三唑( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、溴化钾(KBr)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{O}$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )、重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )和硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ ),分析纯,上海麦克林试剂有限公司;碘化钾(KI)、抗坏血酸(AA)和叔丁醇(TBA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氟酸(HF,质量分数40%),天津市大茂化学试剂厂.

Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)、Bruker E500型电子顺磁共振波谱仪(EPR)和VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司;Kratos Axis Supra型X射线光电子能谱仪(XPS),英国岛津公司;Sigma 500型扫描电子显微镜(SEM),德国Zeiss公司;FEI Talos F200x型高分辨率透射电子显微镜(TEM)和Model 42i型 $\text{NO}_x$ 分析仪,美国赛默飞世尔科技公司;ASAP 2460型孔径与

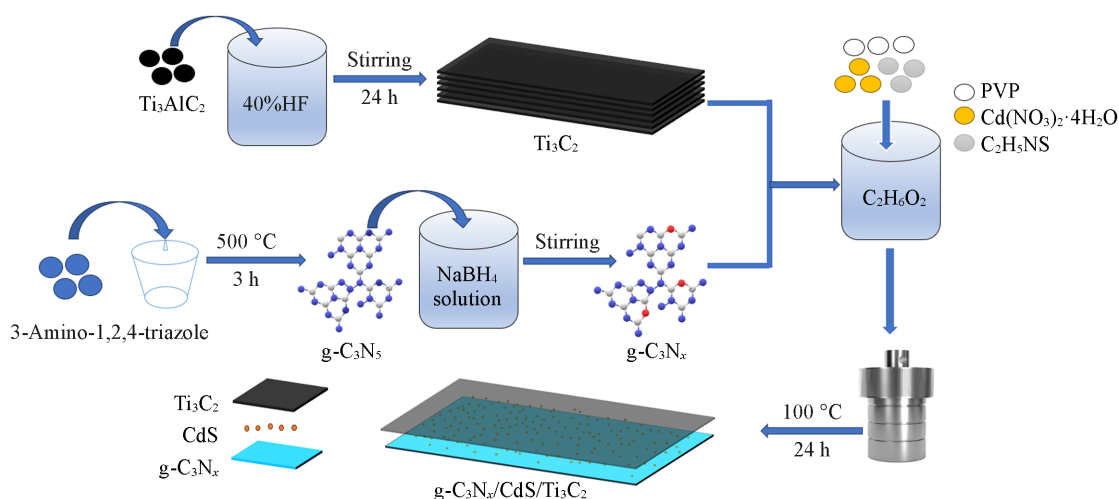
比表面积分析仪, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司; UV-3700型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS), 日本岛津公司; FLSP 920型荧光光谱仪(PL), 英国爱丁堡公司; CHI660E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; BF-2002型气相色谱仪(GC), 北京北分瑞利分析仪器有限公司。

## 1.2 材料制备

1.2.1  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 纳米片的合成 参照文献[7]方法合成 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。将3 g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粉末缓慢分散在30 mL 40% HF溶液中, 室温搅拌24 h。然后以10000 r/min的转速离心5 min, 用去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 交换反复洗涤直到pH值为7, 最后在60 °C的真空烘箱中干燥10 h, 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 粉末。

参照文献[9]方法合成 $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 。将2 g 3-氨基-1,2,4-三唑( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ )保存在氧化铝坩埚中, 在马弗炉中以5 °C/min的速率加热至500 °C并保持3 h, 获得不含N空位的 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 。然后, 取1 g  $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 加入到50 mL去离子水中, 再加入20 mg  $\text{NaBH}_4$ , 充分搅拌后对反应混合物进行离心干燥处理, 研磨后即得到具有N空位的 $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 。

1.2.2  $\text{g-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备 采用简单的溶剂热法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料制备过程如Scheme 1所示。将2 mmol  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入60 mL  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 中, 充分搅拌后加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (90 mg)和PVP(150 mg), 再搅拌30 min后依次加入1000 mg  $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 和不同量(100, 200, 300 mg)的 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。随后, 将混合物转移到100 mL带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 在100 °C下反应24 h。将产物用去离子水洗涤3次后干燥、研磨。对于添加了 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的催化剂, 根据 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的加入量将其命名为 $\text{g-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2-\alpha$ ( $\alpha$ 为制备过程中 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 的质量比,  $\alpha=10\%$ ,  $20\%$ ,  $30\%$ ); 不含 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的样品记为 $\text{g-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}$ ; 既不含 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 也不含 $\text{g-C}_3\text{N}_x$ 的样品则记为CdS。



Scheme 1 Synthetic routes of  $\text{g-C}_3\text{N}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{CdS}$  heterojunction

## 1.3 实验过程

1.3.1 光催化去除 $\text{NO}_x$ 实验 在可见光照射下( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ), 在流动反应器中测试了催化剂的 $\text{NO}_x$ 去除效率。为了控制催化剂表面的温度, 反应系统配备了一个恒温器, 使得反应过程中的温度保持在25 °C。具体步骤如下: 首先, 将50 mg催化剂和10 mL无水乙醇加入直径为50 mm的培养皿中, 然后超声处理10 min。再将该培养皿在60 °C下烘干, 获得均匀的样品层。随后, 将装有均匀样品层的培养皿放置到配备有恒温器的反应器中, 再向反应器内通入流动的空气和NO气体, 流量分别设为289和14.9 mL/min。在黑暗环境下, 待体系实现吸附-脱附平衡时, NO的初始浓度会固定在800  $\mu\text{g/L}$ 左右。打开灯光, 测试催化剂去除NO的性能。去除过程中实时监测NO,  $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ )的浓度, 光照14 min后关灯, 反应结束。样品的NO去除率 $\eta(\%)$ 和 $\text{NO}_2$ 生成率 $\omega(\%)$ 的计算公式如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega = \frac{c_{\text{NO}_2}}{c_0 - c} \times 100\% \quad (2)$$

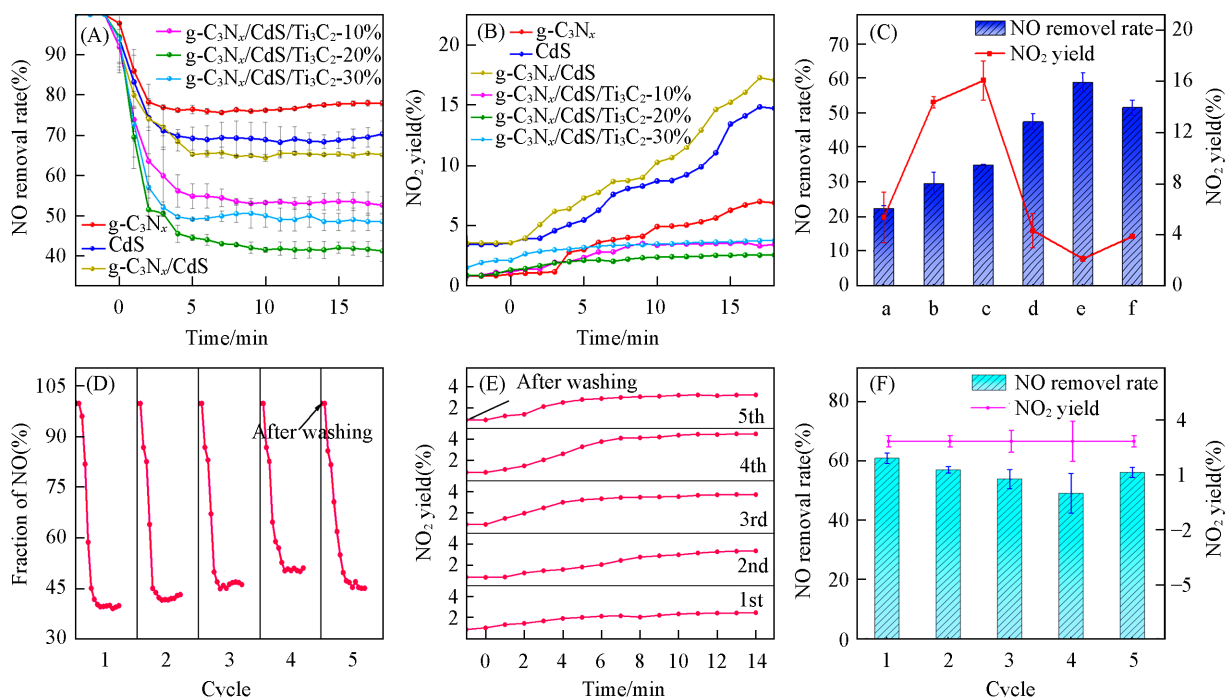
式中： $c$  ( $\mu\text{g/L}$ )为实时监测的NO浓度； $c_0$  ( $\mu\text{g/L}$ )为初始NO浓度； $c_{\text{NO}_2}$  ( $\mu\text{g/L}$ )为体系中实时监测的NO<sub>2</sub>浓度。

1.3.2 循环实验 将50 mg催化剂和10 mL无水乙醇置于直径50 mm的培养皿中，超声处理10 min后烘干，得到均匀的样品层。将装有样品层的培养皿放置到反应器中，再通入流动的空气和NO气体，在黑暗环境下，待体系达到吸附-脱附平衡时，NO的初始浓度稳定在800  $\mu\text{g/L}$ 左右。打开灯光，测试催化剂去除NO的性能：光照14 min后关灯，待NO浓度恢复至初始浓度800  $\mu\text{g/L}$ 左右，再开启灯光进行第2次实验，每次实验过程中光照时间均为14 min左右。待第4次循环结束后对催化剂用去离子水清洗，以去除其表面吸附的物质，然后再进行第5次循环实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性评价

在可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )照射条件下，考察了g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>、CdS、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-10%、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%和g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-30%对NO的光催化氧化活性。光照前，将样品在NO流动反应器中静置10 min使其达到表面吸附-解吸平衡(此时NO浓度稳定在800  $\mu\text{g/L}$ 左右)。由图1(A)可见，在可见光照射14 min后，g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>和CdS体系中NO的光催化去除率仅为22%和25%左右，并且在光催化反应过程中产生了大量有毒的NO<sub>2</sub>气体，其生成率分别为5.4%和14.4%[图1(B)]。在g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS体系中，NO的光催化去除率增加为38%，有毒气体NO<sub>2</sub>的生成率增高至17%。由图1(C)可见，与g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>、CdS和g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS相比，负载Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%复合光催化剂不仅达到60.21%的NO去除率，同时还保持了较低的NO<sub>2</sub>生成率(2.08%)，光催化活性得到显著提高。然而，随着Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>含量的进一步添加，g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-30%的NO去除率有所下降，这表明当过量使用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>作为助催化剂时，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>会阻碍



**Fig. 1** Removal rate of nitrogen monoxide(A) and generation rate of nitrogen dioxide of synthesized samples(B), comparison of catalytic performance of synthesized samples(C), photocatalytic cycle test(D) and generation rate of nitrogen dioxide in the cycling test(E) and comparison of cycling performance of synthesized samples(F) (C) a. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>; b. CdS; c. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS; d. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-10%; e. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%; f. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-30%. (D)–(F) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%.

$g-C_3N_4/CdS$  的光吸收, 导致光生载流子减少<sup>[19]</sup>. 此外, 还进行了光催化循环实验, 以探究  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  的稳定性. 如图 1(D)~(F) 所示, 经过 4 次循环后,  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  对 NO 的去除率保持在 52%, 而  $NO_2$  的生成率则上升到 4%.  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  在循环使用过程中光催化性能略有下降的原因是催化剂表面吸附了生成的氧化产物, 覆盖了部分活性位点. 在用去离子水清洗掉这些表面吸附的物质后,  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  的光催化性能可以得到恢复.

## 2.2 材料表征

采用 SEM 和 TEM 对复合光催化剂的形貌和晶体结构进行了表征. 由图 2(A) 可见,  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  主要由不规则的颗粒以及棒状物质构成. 通过高分辨率透射电子显微镜进一步验证了  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  是片层结构[图 2(B)~(E)], 由图 2(F) 可以明显地观察到  $Ti_3C_2$  的 (110) 晶面, CdS 的 (111) 晶面以及  $g-C_3N_4$  的 (002) 晶面, 这为确定各组成物质的晶体结构特征提供了有力依据. 通过对复合材料进行元素分析(图 3)可以观察到 Cd, N, Ti 元素的分布情况, 其中, N 元素对应  $g-C_3N_4$ , Cd 元素对应 CdS, Ti 元素则对应  $Ti_3C_2$  物质. 通过元素分布情况可知, 图中棒状物质主要成分为  $g-C_3N_4$ , CdS 和  $Ti_3C_2$  分布在  $g-C_3N_4$  周围, 且彼此相连, 这进一步证明了  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  复合材料的成功制备, 且  $g-C_3N_4$ , CdS 和  $Ti_3C_2$  紧密地连接在一起.

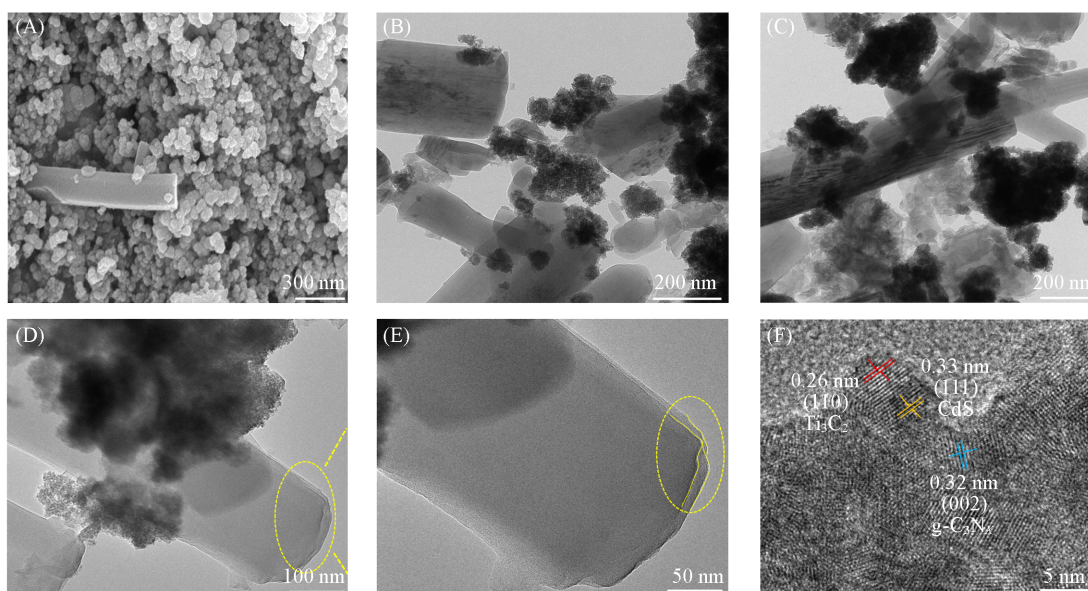


Fig. 2 SEM image(A) and TEM images(B—F) of  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$

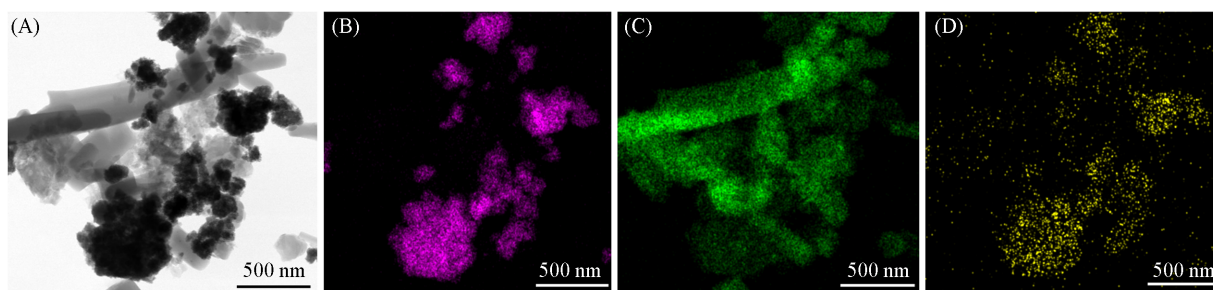


Fig. 3 TEM image(A) and elemental mappings of Cd(B), N(C) and Ti(D) of  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$

通过 XRD 谱分析了所制备样品的晶体结构. 图 4 中  $Ti_3C_2$  在  $2\theta=8.5^\circ$ ,  $18.8^\circ$  和  $60.7^\circ$  处的衍射峰分别对应  $Ti_3C_2$  的 (002), (004) 和 (110) 晶面<sup>[7]</sup>;  $g-C_3N_4$  在  $2\theta=27.3^\circ$  处的强衍射峰对应于  $g-C_3N_4$  的 (002) 晶面<sup>[17]</sup>; CdS 在  $2\theta=26.5^\circ$ ,  $44.1^\circ$  和  $52.2^\circ$  处的衍射峰分别对应于 (111), (220) 和 (311) 晶面<sup>[17]</sup>. 在  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  样品的 XRD 谱图中出现了 3 种物质的衍射峰, 表明  $g-C_3N_4/CdS/Ti_3C_2-20\%$  已成功

合成.

通过 XPS 光谱测量确定了复合材料中化学元素的存在形式. 由图 5 可见, 复合材料中存在 C, N, O, Cd, S 和 Ti 元素. 在  $C_{1s}$  的精细 XPS 谱图 [图 5(A)] 中, 结合能为 284.8, 286.3 和 288.7 eV 处的 3 个峰分别对应于 C—C, C—OH 和 C=N—C<sup>[20]</sup>.  $N_{1s}$  的精细 XPS 谱图 [图 5(B)] 可拟合成 4 个峰, 其中, C=N—C 中 N 的  $sp^2$  杂化峰位于 397.5 eV 处<sup>[21]</sup>, N—(C)<sub>3</sub> 中 N 的特征峰位于 399.0 eV 处<sup>[13]</sup>, 403.9 eV 处的峰归属于基团中的  $\pi-\pi^*$  键<sup>[22]</sup>. 由图 5(C) 可见, 高分辨率  $O_{1s}$  XPS 光谱可拟合成 3 个峰, 分别归属于 Cd—O, C—O 和 C—Ti—O<sub>x</sub>. 在图 5(D) 中,  $S_{2p}$  的精细 XPS 谱可拟合成 2 个峰. 其中,  $S_{2p_{3/2}}$  轨道的结合能为 161.4 eV,  $S_{2p_{1/2}}$  对应的结合能为 162.5 eV<sup>[23]</sup>, 表明催化剂中含有  $S^{2-}$ . 在  $Cd_{3d}$  的精细 XPS 谱中 [图 5(E)], 结合能为 405.1 和 406.0 eV 处的峰归属于  $Cd_{3d_{5/2}}$ <sup>[23]</sup>, 而结合能为 411.8 和 412.6 eV 处的峰则对应于  $Cd_{3d_{3/2}}$ .  $Ti_{2p}$  的精细 XPS 谱可拟合成 Ti—O (461.3, 464.6 eV) 和 Ti—C (455.1, 458.7 eV) 4 个峰 [图 5(F)], 其丰富的亲水基团 (—O, —O<sub>x</sub>) 有利于 CdS 在水热处理过程中生长在  $Ti_3C_2$  的表面并与其紧密结合.

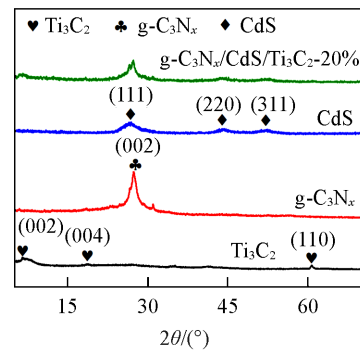


Fig. 4 XRD patterns of the synthesized catalysts

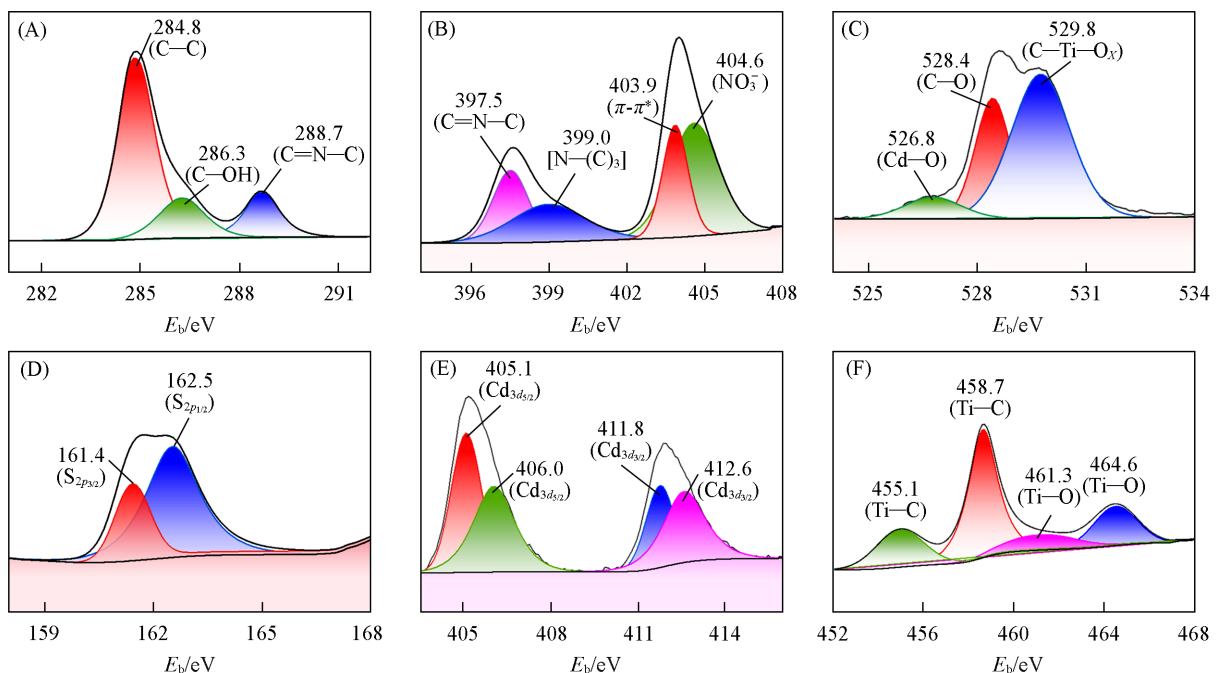


Fig. 5 XPS spectra of  $C_{1s}$ (A),  $N_{1s}$ (B),  $O_{1s}$ (C),  $S_{2p}$ (D),  $Cd_{3d}$ (E) and  $Ti_{2p}$ (F) of  $g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$

图 6(A) 和 (B) 分别为  $g-C_3N_x$ , CdS,  $g-C_3N_x/CdS$  和  $g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$  复合材料的  $N_2$  吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 表 1 列出了催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径. 可见,  $g-C_3N_x$  和 CdS 的 BET 比表面积 ( $S_{BET}$ ) 分别只有 1.49 和 21.52  $m^2/g$ . 与  $Ti_3C_2$  耦合后,  $g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$  催化剂的  $S_{BET}$  增加到 135.52  $m^2/g$ , 是  $g-C_3N_x$  和 CdS 的 6 倍以上. 与此同时, 复合材料的孔体积显著增加 (从 0.07  $cm^3/g$  到 0.39  $cm^3/g$ ), 但孔径略有减小 (从 13.40 nm 到 11.39 nm). 上述结果表明, 复合催化剂具有更多的活性位点<sup>[24]</sup>, 这有助于提高催化剂的光催化性能.

在可见光条件下测试了催化剂的光电流响应. 通常, 光电流强度越高, 表明光生载流子分离和迁移的效率越高, 越有利于后续的光催化过程. 由图 6(C) 可知, 光电流强度的顺序为  $g-C_3N_x < CdS < g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$ . 利用电化学阻抗谱 (EIS) 探究了样品在光照下的电荷转移电阻. 由图 6(D) 可见,  $g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$  的半圆半径比  $g-C_3N_x$  和 CdS 的半径都要小, 说明  $g-C_3N_x/CdS/Ti_3C_2-20\%$  电子-空穴迁

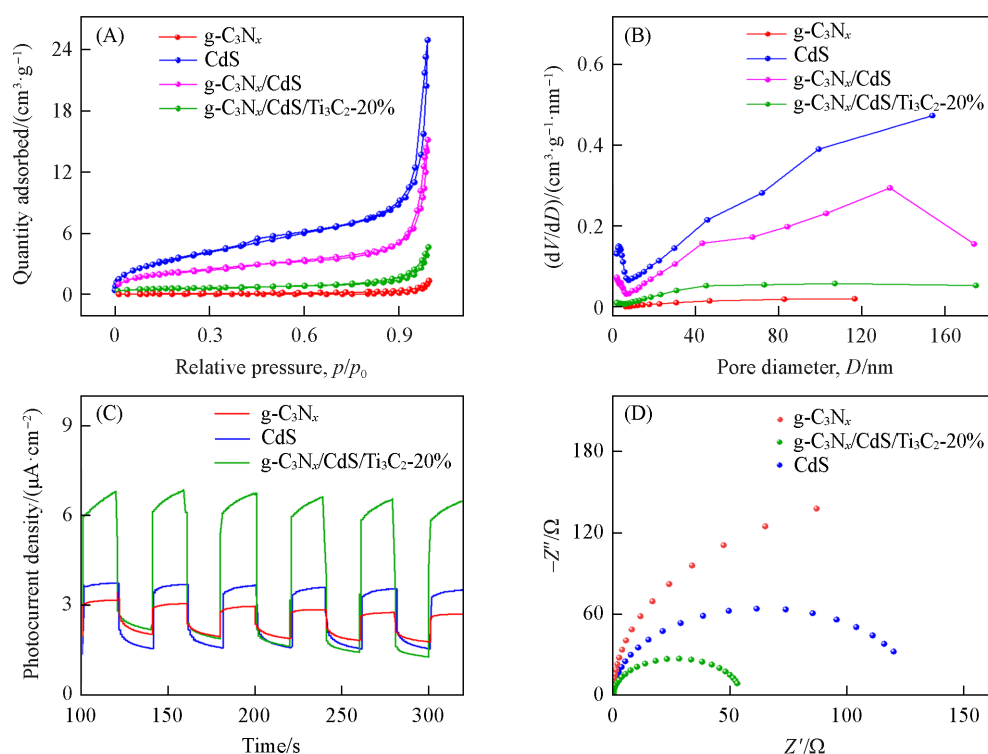


Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A), pore diameter diagram(B), transient responses of photocurrent(C) and electrochemical impedance spectra(D) of the prepared catalysts

Table 1 Texture properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, CdS, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS and g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
g-C <sub>3</sub> N <sub>x</sub>	1.49	0.02	54.48
CdS	21.52	0.07	13.40
g-C <sub>3</sub> N <sub>x</sub> /CdS	81.97	0.23	11.46
g-C <sub>3</sub> N <sub>x</sub> /CdS/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20%	135.52	0.39	11.39

移时受到的阻力小. 这是因为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>具有良好的导电性,可以降低电荷转移电阻.

图7(A)为所制备催化剂的FTIR谱图. 图中808 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>三嗪单元的振动,表明g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的化学结构保持完好;1600~1200 cm<sup>-1</sup>范围内的峰可归属于芳香族C—N伸展振动<sup>[25]</sup>;3600~2900 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于NH<sub>2</sub>和CH基团的伸缩振动<sup>[26]</sup>. CdS的谱线在1400, 1290, 1100和960 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于Cd—S键<sup>[17,19]</sup>. 由图7(A)可见, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%在3750~2900 cm<sup>-1</sup>和1450~1550 cm<sup>-1</sup>附近特征峰的强度显著增加,表明复合材料已成功制备.

图7(B)为样品的UV-Vis DRS谱图. 可见, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>和CdS在可见光区域有很强的吸收. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>在200~800 nm波长范围内具有广泛而强烈的吸收. 当g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>和CdS与Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>复合后, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%的可见光吸收能力显著提高.

图7(C)为制备样品的PL谱图,可见, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>在550 nm处存在一个较强的宽峰,表明光诱导电子和空穴在g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>处快速重组. g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%的PL峰强度最弱,表明复合体系中光生载流子的重组受到抑制. 样品的时间分辨光致发光光谱见图7(D). 通过二次指数函数拟合得到了光生电子-空穴对平均寿命( $T_{\text{avg}}$ ) (表2, 其中,  $A_1$ 和 $A_2$ 分别表示催化剂内部和表面的光激发载流子复合的相对荧光强度,  $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 分别表示催化剂内部和表面的光激发载流子的寿命). g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, CdS和g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%的光生电子-空穴对平均寿命分别为4.30, 26.08和33.20 ns,表明添加Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>有利于抑制光生载流子的重组.

在上述分析的基础上,深入了解光生电荷的迁移效率与电子能带结构之间的联系是十分重要的,合适的带隙可以提高半导体光催化剂对太阳光的利用率. 如图8(A)和(C)所示,根据Kubelk-Munk方

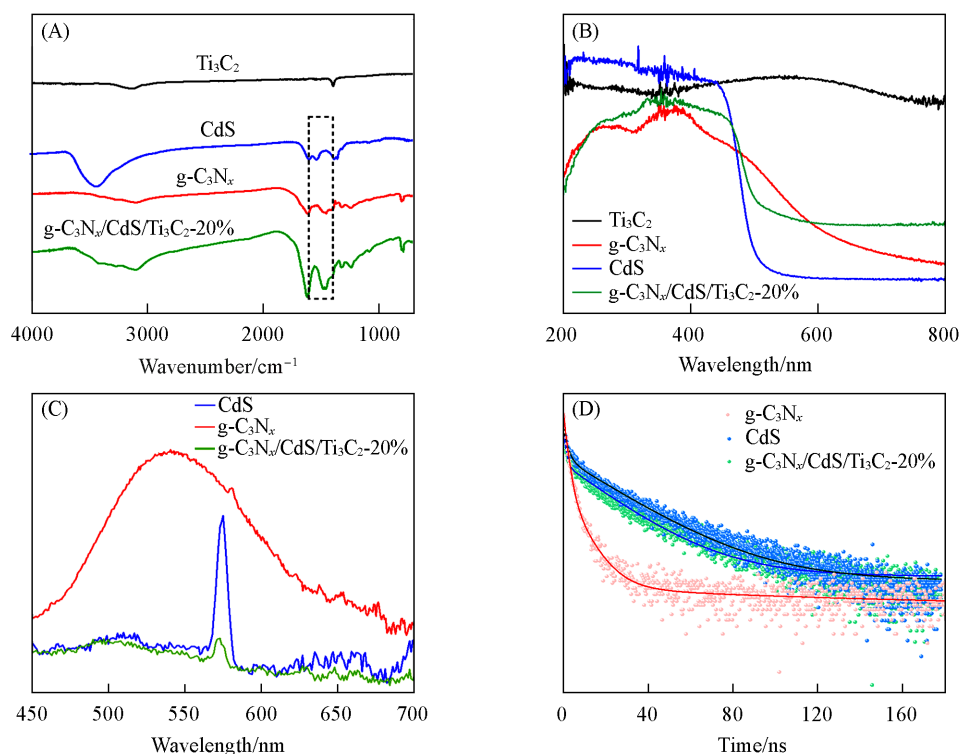


Fig. 7 FTIR spectra(A), UV-Vis DRS(B), fluorescence spectra(C) and TRPL decay plots(D) of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, CdS and g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%

Table 2 Kinetics parameters of emission decay of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, CdS and g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%

Catalyst	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$T_{\text{avg}}/\text{ns}$
g-C <sub>3</sub> N <sub>x</sub>	0.296	1.56	0.024	9.73	4.30
CdS	0.099	1.19	0.025	29.99	26.08
g-C <sub>3</sub> N <sub>x</sub> /CdS/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20%	0.064	2.32	0.030	33.65	33.20

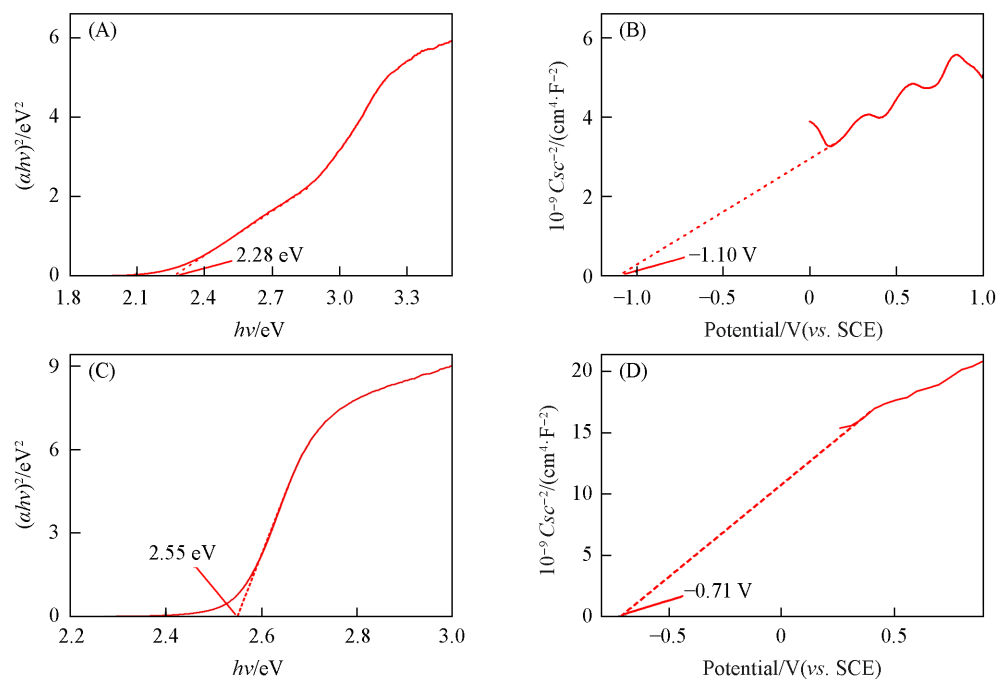


Fig. 8 Band gap(A, C) and Mott-Schottky curves(B, D) of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>(A, B) and CdS(C, D)

程计算出的  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和 CdS 带隙分别为 2.28 和 2.55 eV. 通过 Mott-Schottky 方法确定了  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和 CdS 的平带电位<sup>[27]</sup>. 如图 8(B) 和 (D) 所示,  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和 CdS 的斜率均为正, 表明它们是 n 型半导体. 根据公式  $E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.197$ , 算得  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和 CdS 的平带电位分别为 -1.10 和 -0.71 V, 则  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和 CdS 的导电电位分别为 -0.90 和 -0.51 V (*vs.* NHE).

### 2.3 机理研究

通过 EPR 验证所制备材料的氮空位. 由图 9(A) 可见, CdS 和  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  的 EPR 信号较弱, 而  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  在  $g=2.003$  时出现了较强的信号, 这是因为  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  有较高的氮空位浓度, 表明其氮空位周围捕获的电子更为集中. 通过氧的程序升温脱附 ( $\text{O}_2\text{-TPD}$ ) 实验研究了光催化剂表面对  $\text{O}_2$  的吸附和解吸. 研究表明, 位于低温区 (100~200 °C) 的氧解吸峰对应物理吸附, 而位于中温区 (200~500 °C) 的氧解吸峰则对应化学吸附<sup>[28]</sup>. 如图 9(B) 所示, 所有催化剂在低温区均表现出物理吸附氧的特性, 其中,  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  的物理解吸峰面积明显大于  $g\text{-C}_3\text{N}_x$ , CdS 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , 表明  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  对  $\text{O}_2$  的物理吸附能力较强. CdS 的  $\text{O}_2\text{-TPD}$  曲线在 360 °C 处出现了一个强峰, 与硫空位的化学氧吸附对应<sup>[29]</sup>. 与其它单一催化材料相比, 复合催化剂对氧的化学吸附作用较弱.

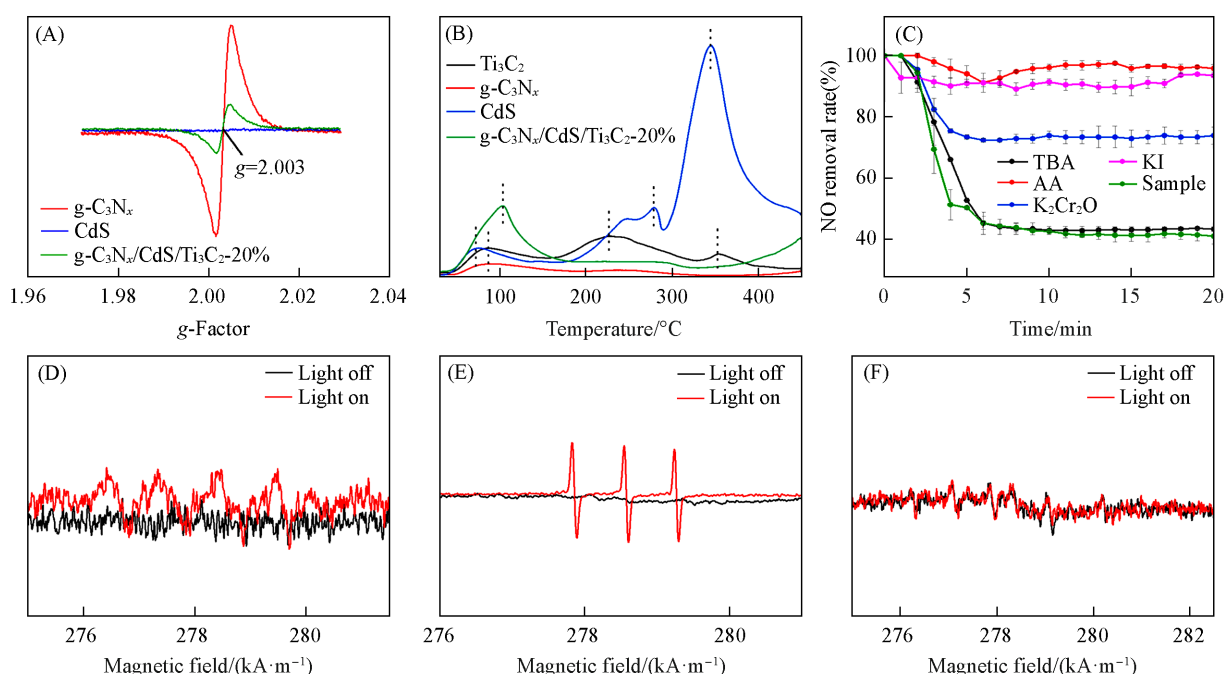


Fig. 9 EPR spectra(A) and  $\text{O}_2\text{-TPD}$  plots of different samples(B), and capture experiment results(C), EPR spectra of  $\cdot\text{O}_2^-$ (D),  $^1\text{O}_2$ (E),  $\cdot\text{OH}$ (F) of  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$

为了确定光催化过程中产生的活性物种, 在  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  对 NO 的光催化反应中进行了自由基淬灭实验. 将不同的捕获剂 (1 mmol) 和光催化剂 (50 mg) 均匀混合在无水乙醇 (10 mL) 中, 然后在 60 °C 下烘干以形成均匀的薄膜. 使用 AA, TBA,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和 KI 作为淬灭剂, 分别用于捕获  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $e^-$  和  $h^+$ . 如图 9(C) 所示, 4 种捕获剂对光催化去除 NO 表现出不同的抑制能力. 抑制作用最明显的是 AA 和 KI, 其次是  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和 TBA, 表明  $h^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  在 NO 的光催化转化过程中起主要作用, 而  $\cdot\text{OH}$  基本不起作用.

利用 EPR 进一步探讨了 CdS,  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  在光催化过程中产生的活性氧物种. 如图 10(A)~(E) 所示, 纯 CdS 在光照下产生  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$ ;  $g\text{-C}_3\text{N}_x$  在光照下只能产生  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $^1\text{O}_2$ , 由于其价带电位低于  $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$  的标准电位, 因此在光照下无法检测到  $\cdot\text{OH}$  的 EPR 信号 [图 10(F)]; 复合材料  $g\text{-C}_3\text{N}_x/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-}20\%$  在光催化过程中也只能产生  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $^1\text{O}_2$  [图 9(D) 和 (E)], 不能产生  $\cdot\text{OH}$  [图 9(F)], 与捕获实验的结果一致.

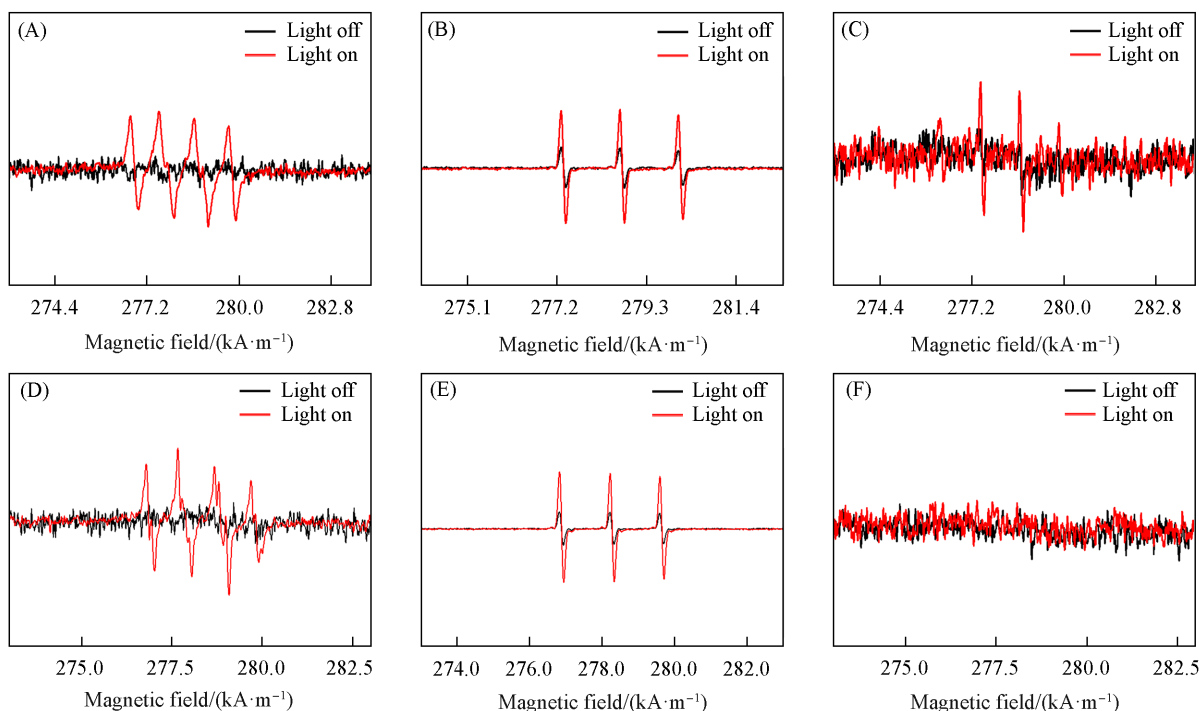


Fig. 10 EPR spectra of  $\cdot\text{O}_2^-$  (A, D),  $^1\text{O}_2$  (B, E),  $\cdot\text{OH}$  (C, F) of CdS (A—C) and  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (D—F)

利用原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (*in-situ* DRIFTS) 研究了  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-20\%}$  光催化转化 NO 的机理 [图 11(A)]. 测试前, 将样品在 He 气氛中于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 20 min 以去除表面杂质. 冷却至室温后, 在黑暗条件下引入 NO 和  $\text{O}_2$ , 在 20 min 后达到吸附平衡, 其中双齿硝酸盐  $\text{NO}_3^-$ 、桥接硝酸盐  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的特征峰分别位于  $1029\text{ cm}^{-1}$  [30],  $1653\text{ cm}^{-1}$  [29] 和  $1455\text{ cm}^{-1}$  [31] 处; 位于  $2856$  和  $2924\text{ cm}^{-1}$  [32] 处的特征峰归属于  $\text{NO}_2$ , 表明 NO 被  $\text{O}_2$  缓慢氧化为  $\text{NO}_2$ ; 位于  $1743\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\text{N}_2\text{O}_4$  [33], 是由催化剂表面的部分  $\text{NO}_2$  螯合生成;  $3749\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的羟基 [34].

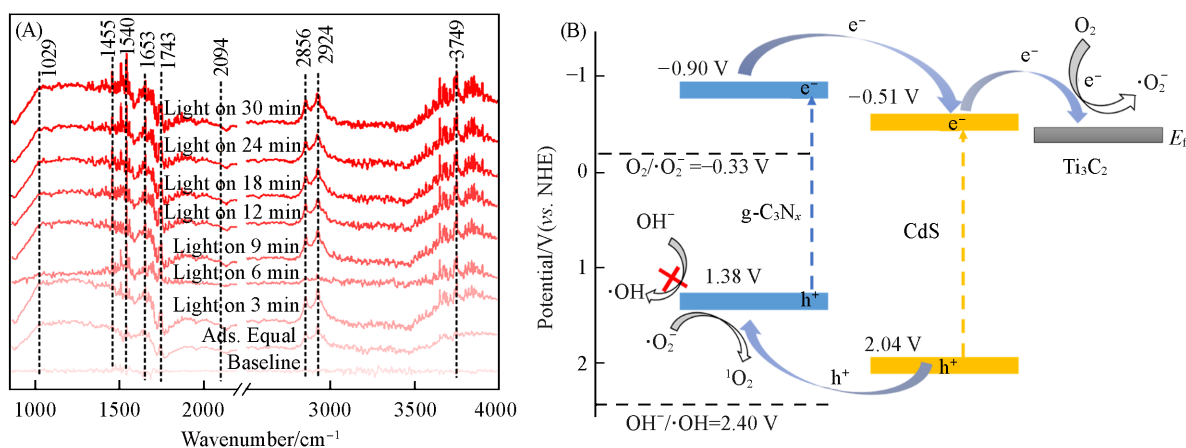
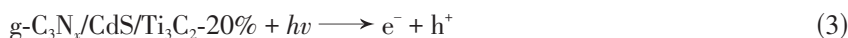


Fig. 11 *In-situ* DRIFTS (A) and the reaction mechanism (B) of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-20\%}$  for photocatalytic NO removal

经可见光照射后, 位于  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2^-$ )、 $1540\text{ cm}^{-1}$  [28] (桥接  $\text{NO}_3^-$ )、 $1653\text{ cm}^{-1}$  (桥接  $\text{NO}_3^-$ ) 和  $2094\text{ cm}^{-1}$  [35] ( $\text{NO}^+$ ) 处的特征峰逐渐增强, 表明 NO 在光生电子和自由基的作用下不断转化为桥接  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  和中间产物  $\text{NO}^+$ . 此外, 在光照 6 min 后, 观察到  $\text{NO}_2$  的峰值明显下降, 表明催化剂在光照射下将吸附的  $\text{NO}_2$  转化为硝酸盐和亚硝酸盐. 随着光照的持续, 大量的 NO 被转化为  $\text{NO}_2$ , 导致  $\text{NO}_2$  的特征峰增强. 反应过程如下:





基于上述分析,提出了g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%光催化去除NO可能的机理[图11(B)].在可见光照射下,光子电子与空穴会分别在g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>和CdS中产生并发生分离.鉴于g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的导带位置比CdS更低,所以在g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>中,部分被激发产生的电子会先被氮空位所捕获,而剩余的电子则会迁移至CdS的导带.与此同时,由于CdS和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>之间结合紧密,并且Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>具有较高的功函数,可以接收复合体系中的光子电子,因此,光子电子能够从CdS迁移至Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>优异的导电性能可以有效地引导电子转移至溶解的O<sub>2</sub>,进而促使大量的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>产生.随后,一部分·O<sub>2</sub><sup>-</sup>会在g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的价带上与h<sup>+</sup>进一步发生反应,被氧化生成<sup>1</sup>O<sub>2</sub>.此外,CdS的价带位置比g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>要高,所以CdS价带处产生的h<sup>+</sup>会迁移至g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的价带,从而参与反应.整个异质结体系通过上述过程,能够有效地提升电子-空穴对的分离效率,从而提高NO转化效率.最终,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>以及h<sup>+</sup>共同作用,将NO转化为硝酸盐和亚硝酸盐.由于g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的价带电位低于OH<sup>-</sup>/·OH的标准电位,所以在该催化体系中无法产生·OH,这与EPR以及捕获实验所得出的结论相符.

### 3 结 论

采用溶剂热法合成了具有N空位的异质结光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%.通过空位缺陷与界面电荷迁移的协同作用增强了光吸收能力,促进了电荷载流子的分离.所制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20%催化剂具有显著的氮氧化物去除率(60.21%)和较低的二氧化氮产生率(2.08%).利用EPR技术检测了空位缺陷,并利用O<sub>2</sub>-TPD技术检测了g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>/CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>催化剂对氧的吸附和解吸能力.EPR和捕获实验表明催化体系中不能产生·OH,其主要的活性物种是<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和h<sup>+</sup>.此外,通过原位DRIFTS技术对光催化去除NO的机理进行了研究.本文工作为整合多组分光催化剂以进一步提高空气中低浓度NO的去除效率提供了新的研究思路.

### 参 考 文 献

- [1] Gao T., Lin J. Q., Zhang K., Padervand M., Zhang Y. F., Zhang W., Shi M. L., Wang C. Y., *Processes*, **2023**, *11*(1), 115
- [2] Nguyen V. H., Nguyen B. S., Huang C. W., Le T. T., Nguyen C. C., Nhi Le T. T., Heo D., Ly Q. V., Trinh Q. T., Shokouhimehr M., Xia C. L., Lam S. S., Vo D. V. N., Kim S. Y., Le Q. V., *J. Cleaner Prod.*, **2020**, *270*, 121912
- [3] Todorova N., Giannakopoulou T., Pomoni K., Yu J. G., Vaimakis T., Trapalis C., *Catal. Today*, **2015**, *252*, 41—46
- [4] Ballari M. M., Hunger M., Hüsken G., Brouwers H. J. H., *Appl. Catal. B*, **2010**, *95*(3/4), 245—254
- [5] Ai Z., Zhang K., Chang B., Shao Y. L., Zhang L., Wu Y. Z., Hao X. P., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *383*, 123130
- [6] Feng C., Chen Z. Y., Jing J. P., Sun M. M., Tian J., Lu G. Y., Ma L., Li X. B., Hou J., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, *80*, 75—83
- [7] Sun B. T., Qiu P. Y., Liang Z. Q., Xue Y. J., Zhang X. L., Yang L., Cui H. Z., Tian J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *406*, 127177
- [8] Tao J. N., Wang M. Y., Liu G. W., Liu Q. Q., Lu L., Wan N., Tang H., Qiao G. J., *J. Adv. Ceram.*, **2022**, *11*(7), 1117—1130
- [9] Zhang K., Wei Y. J., Xie L. H., Kang S., Li F., Wang C. Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, *36*(3), 110086
- [10] Saeed A., Chen W., Shah A. H., Zhang Y. Y., Mehmood I., Liu Y. L., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2021**, *47*, 101501
- [11] Yu K., Huang H. B., Zeng X. Y., Xu J. Y., Yu X. T., Liu H. X., Cao H. L., Lü J., Cao R., *Chem. Commun.*, **2020**, *56*(56), 7765—7768
- [12] Huang H. B., Fang Z. B., Yu K., Lü J., Cao R., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(7), 3882—3891
- [13] Jo W. K., Selvam N. C. S., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *317*, 913—924

- [14] Zeng G. C., Cao Y., Wu Y. X., Yuan H. G., Zhang B. J., Wang Y. L., Zeng H. P., Huang S. B., *Appl. Mater. Today*, **2021**, *22*, 100926
- [15] Chen X., Huang X. J., Kong L. T., Guo Z., Fu X. C., Li M. Q., Liu J. H., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*(2), 352—359
- [16] Ma X. M., Jiang Q. T., Guo W. M., Zheng M., Xu W. C., Ma F. B., Hou B. R., *RSC Adv.*, **2016**, *6*(34), 28263—28269
- [17] Wang B. H., Qiao H., Guan P. L., Yang B. S., Liu B., *Compos. Interfaces*, **2022**, *30*(2), 147—161
- [18] Guo M. J., Zhao T. Y., Xing Z. P., Qiu Y. L., Pan K., Li Z. Z., Yang S. L., Zhou W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(36), 40328—40338
- [19] Cao J. R., Zhou S. Y., Cai J. H., Han J. H., Liu J. H., Li R. P., Huang M. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(37), 25734—25745
- [20] Li Q. S., Lu H., Wang X. L., Hong Z. Q., Fu Z., Liu X. X., Zhou J. T., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *443*, 136473
- [21] Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P., Seraphin S., *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *168*(1), 253—261
- [22] Mane G. P., Talapaneni S. N., Lakhi K. S., Ilbeygi H., Ravon U., Al-Bahily K., Mori T., Park D. H., Vinu A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(29), 8481—8485
- [23] Ng B. J., Putri L. K., Kong X. Y., Shak K. P. Y., Pasbakhsh P., Chai S. P., Mohamed A. R., *Appl. Catal. B*, **2018**, *224*, 360—367
- [24] Chen Y. L., Liu X. Q., Hou L., Guo X. R., Fu R. W., Sun J. M., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *383*, 123132
- [25] Vadivel S., Hariganesh S., Paul B., Mamba G., Puviarasu P., *Colloids Surf. A*, **2020**, *592*, 124583
- [26] Kumar P., Vahidzadeh E., Thakur U. K., Kar P., Alam K. M., Goswami A., Mahdi N., Cui K., Bernard G. M., Michaelis V. K., Shankar K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(13), 5415—5436
- [27] Xiao R., Zhao C. X., Zou Z. Y., Chen Z. P., Tian L., Xu H. T., Tang H., Liu Q. Q., Lin Z. X., Yang X. F., *Appl. Catal. B*, **2020**, *268*, 118382
- [28] Xin Y., Zhu Q. H., Gao T., Li X. M., Zhang W., Wang H., Ji D. H., Huang Y., Padervand M., Yu F., Wang C. Y., *Appl. Catal. B*, **2023**, *324*, 122238
- [29] Dai W. R., Zhang S., Shang H., Xiao S. N., Tian Z. L., Fan W. B., Chen X. L., Wang S. K., Chen W., Zhang D. Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *34*(4), 2309426
- [30] Zhang J. L., Li Z., Liu B., Chen M. S., Zhou Y. T., Zhu M. S., *Appl. Catal. B*, **2023**, *328*, 122522
- [31] Li X. M., Dong Q. B., Li F., Zhu Q. H., Tian Q. Y., Tian L., Zhu Y. Y., Pan B., Padervand M., Wang C. Y., *Appl. Catal. B*, **2024**, *340*, 123238
- [32] Wu H. Z., Yuan C. W., Chen R. M., Wang J. D., Dong F., Li J. Y., Sun Y. J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(39), 43741—43749
- [33] Gao T., Zhang K., Zhu Q. H., Tian Q. Y., Wang H., Zhang W., Liang J. Y. S., Lin J. Q., Allam A. A., Ajarem J. S., Robertson P. K. J., Wang C. Y., *Catalysts*, **2022**, *12*(11), 1455
- [34] Shang H., Jia H. B., Zhang W. B., Li S. J., Wang Q., Yang Q. Y., Zhang C., Shi Y. X., Wang Y. J., Li P. P., He Y. C., Xiao S. N., Wang D., Zhang D. Q., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*(48), 20400—20409
- [35] Li Y. H., Gu M. L., Zhang M., Zhang X. M., Lv K. L., Liu Y. Q., Ho W. K., Dong F., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *389*, 124421

(Ed.: Y, K, M)