

## 不同 N 源无定形 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 $\text{Re(VII)}$ 性能

王旭聪<sup>1,2,3</sup>, 邓浩<sup>3</sup>, 姜忠义<sup>1,2</sup>, 袁立永<sup>3</sup>

(1. 天津大学 化工学院 绿色化学化工教育部重点实验室, 天津 300072; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; 3. 中国科学院 高能物理研究所 核能放射化学实验室, 北京 100049)

**摘 要:** 为探究不同 N 源对无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (TCN)复合材料光催化还原  $\text{Re(VII)}$ 的影响, 通过热分解不同前驱体(尿素 Urea、硫脲 Thiourea 和三聚氰胺 Melamine)制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 再分别与无定形  $\text{TiO}_2$  复合, 制备了三种 TCN 复合光催化剂。通过不同分析手段对材料进行表征, 并比较了不同 TCN 复合材料光催化还原去除  $\text{Re(VII)}$ 的活性差异。结果表明, U-TCN(尿素为 N 源)具有更均匀的表观形貌, 最大的比表面积( $474 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 最优异的光吸收性能, 对  $\text{Re(VII)}$ 的光催化还原效率(90%)明显高于 T-TCN(20%)和 M-TCN(15%)。通过复合材料的瞬态光电流和电化学阻抗(EIS)分析光催化机理, 证明 U-TCN 光生电子空穴分离效率最高; 电子顺磁共振波谱(EPR)分析表明 U-TCN 产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )更多, 因此与甲酸反应产生的强还原性 $\cdot\text{CO}_2$ 自由基更多, 从而更有利于  $\text{Re(VII)}$ 的还原; 利用同步辐射 X 射线吸收光谱分析 Ti 元素价态及配位环境, 表明 U-TCN 还具有优异的光化学稳定性。本研究揭示了不同 N 源对所制备 TCN 复合材料光催化性能的影响, 并发现了一种可用于实际废水中光催化还原去除  $\text{Tc(VII)}$ 的优选材料。

**关 键 词:** N 源; 无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料; 光催化还原;  $\text{Re(VII)}/\text{Tc(VII)}$

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Photocatalytic Reduction of Re (VII) on Amorphous $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Derived from Different N Sources

WANG Xucong<sup>1,2,3</sup>, DENG Hao<sup>3</sup>, JIANG Zhongyi<sup>1,2</sup>, YUAN Liyong<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China; 3. Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** To clarify the effect of N sources on the photocatalytic reduction of Re (VII) in amorphous  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (TCN) composites,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  were prepared *via* a thermal decomposition of three precursors (Urea, Thiourea and Melamine). Three kinds of TCN composite photocatalysts were then prepared by recombining with amorphous  $\text{TiO}_2$  separately. All three photocatalysts were characterized by different methods, and their differences in photocatalytic reduction of  $\text{Re(VII)}$  were compared in detail. The experimental results show that U-TCN using urea as the N source has more uniform appearance, the largest specific surface area ( $474 \text{ m}^2/\text{g}$ ), and the most excellent light absorption performance, leading to its photocatalytic reduction efficiency (90%) for Re (VII) being significantly higher than T-TCN (20%) and M-TCN (15%). Transient photocurrent and electrochemical impedance (EIS) analyses prove that U-TCN

收稿日期: 2020-03-16; 收到修改稿日期: 2020-04-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21925603, 21836001, 21621004); 天津市自然科学基金(18JCYBJC21000)

National Natural Science Foundation of China (21925603, 21836001, 21621004); Natural Science Foundation of Tianjin City (18JCYBJC21000)

作者简介: 王旭聪(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangxc@ihep.ac.cn

WANG Xucong(1994-), male, Master candidate. E-mail: wangxc@ihep.ac.cn

通讯作者: 姜忠义, 教授. E-mail: zhyjiang@tju.edu.cn; 袁立永, 特聘青年研究员. E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

JIANG Zhongyi, professor. E-mail: zhyjiang@tju.edu.cn; YUAN Liyong, professor. E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

exhibits the highest efficiency of photo-generated electron/holes separation. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) analysis shows that U-TCN generates more hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), so that there are stronger reducing  $\cdot\text{CO}_2$  radicals produced by the reaction with formic acid, which is more conducive to the reduction of  $\text{Re(VII)}$ . X-ray absorption spectra are employed to analyze the valence state and coordination environment of Ti element, which demonstrates an excellent photochemical stability of U-TCN. The study not only illustrates the effects of N sources on the photocatalytic performance of TCN composites, but also provides a promising photocatalyst for reduction and removal of  $\text{Tc(VII)}$  from waste water.

**Key words:** N sources; amorphous  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites; photocatalytic reduction;  $\text{Re(VII)}/\text{Tc(VII)}$

锝( $^{99}\text{Tc}$ )是核反应堆中重要的放射性裂变产物,它在乏燃料中含量较高( $40\text{ kg/a}$ )<sup>[1]</sup>、半衰期较长( $t_{1/2} = 2.13 \times 10^5\text{ a}$ )<sup>[2-3]</sup>, 常见化学形式为  $\text{TcO}_4^-$ , 水溶性极好。环境中  $\text{TcO}_4^-$  常带负电荷, 一般难以被矿物和土壤等吸附, 易对环境安全构成威胁<sup>[4-5]</sup>, 因此分离去除  $\text{Tc}$  一直是环境放射化学领域重要的研究课题。然而由于  $^{99}\text{Tc}$  的强放射性, 对其很难开展实验研究。鉴于铼( $\text{Re}$ )和  $\text{Tc}$  均为 VIIB 族元素, 且两者在离子尺寸、电子构型、化学性质上相似<sup>[6]</sup>, 故大多数研究中常用  $\text{Re}$  来模拟  $\text{Tc}$ <sup>[7-8]</sup>, 且实验证实  $\text{Tc(VII)}$  比  $\text{Re(VII)}$  更易被还原<sup>[8]</sup>。

水溶性  $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$  还原为溶解性差的  $\text{Re(IV)}/\text{Tc(IV)}$ , 随之将其物理过滤去除是  $\text{Re}/\text{Tc}$  较新颖的处理策略<sup>[7,9]</sup>。相比于传统的化学还原法<sup>[5]</sup>, 光催化法用于环境修复具有效率高、环境友好、可持续等优点<sup>[10]</sup>。在众多光催化剂中, 二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )因其具有低成本、高光活性、化学稳定性强、能带位置适合等优点而受到广泛关注<sup>[11]</sup>。Li 等<sup>[12]</sup>通过一步合成法制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  空心微球异质结, 并发现材料在 4-氟苯酚/ $\text{Cr(VI)}$ 和  $\text{Cr(VI)}/\text{As(III)}$  多组分体系中具有环境净化的协同催化作用。Shi 等<sup>[13]</sup>制备了磁性的  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料, 发现从水溶液中光催化还原去除  $\text{U(VI)}$  的效率是纯  $\text{TiO}_2$  的 19.3 倍。基于上述研究, 我们率先提出了  $\text{P25-TiO}_2$ /甲酸体系在模拟太阳光下高效还原去除  $\text{Tc(VII)}/\text{Re(VII)}$  的方法, 但仍然存在光能利用率较低和  $\text{Tc(IV)}/\text{Re(IV)}$  在有氧条件下极易被氧化至溶解等不足<sup>[8]</sup>。我们又开展了无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Z 型异质结复合催化剂还原去除  $\text{Re(VII)}$  的研究, 不仅光能利用率得到提高, 而且  $\text{Re(IV)}$  与 TCN 材料中无定形  $\text{TiO}_2$  形成了  $\text{Re-Ti}$  键, 有效地减缓了  $\text{Re(IV)}$  的再氧化溶解动力效应。其中,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  是光催化领域著名的非金属半导体之一<sup>[14]</sup>, Wang 等<sup>[15]</sup>2009 年首次发现  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  可以在可见光下从水中制氢, 自此人们一直致力于通过热处理富氮前驱体(如氰胺、双氰

胺、三聚氰胺、尿素和硫脲等)合成  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[16]</sup>。不同类型的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  前驱体会影响  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  结构的热形成, 从而影响其晶体结构及光催化性能。Dong 等<sup>[17]</sup>发现前驱体的类型和掺入硝酸钠的摩尔比对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的晶体结构和光催化性能有显著的影响。Pham 等<sup>[18]</sup>探究了不同前驱体制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{NiTiO}_3$  之间的相互作用, 发现前驱体类型对  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiTiO}_3$  复合材料的性能发挥了决定性作用。前驱体类型不同会影响到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的形成过程和缩合程度, 从而影响其结构和性能<sup>[19-20]</sup>, 进一步影响到  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合催化剂的光催化性能。因此, 探究不同前驱体制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 可为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相关复合催化剂的制备提供参考。

本工作使用不同前驱体(尿素、硫脲和三聚氰胺)热分解制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 分别与无定形  $\text{TiO}_2(\text{Am-TiO}_2)$  复合得到三种无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{TCN})$  复合材料, 开展了光催化还原  $\text{Re(VII)}$  的实验, 并分析了光催化性能差异及原因。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

尿素(Urea,  $\geq 99\%$ , 分析纯)、硫脲(Thiourea,  $\geq 99\%$ , 分析纯)、三聚氰胺(Melamine,  $\geq 99\%$ , 分析纯)购买于上海 3A 化学试剂有限公司; 钛酸四丁酯(TBT,  $\geq 98\%$ , 化学纯)和甲酸( $\text{HCOOH}$ ,  $\geq 99\%$ , 分析纯)购买于北京国药化学试剂有限公司; 高铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ )购买于上海罗恩化学试剂有限公司、罗丹明 B( $\text{RhB}$ ,  $\geq 98.5\%$ , 分析纯)购买于 MYM 生物科技有限公司; 其它化学试剂均为分析纯, 配制溶液用水为去离子水(Milli-Q 净水系统,  $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和无定形 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

**$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备:** 尿素、硫脲和三聚氰胺分别作为前驱体, 通过热聚合方法合成  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品。将  $10\text{ g}$  的前驱体加入到  $50\text{ mL}$  带盖的坩埚中, 然后放

置在马弗炉中以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧  $2\text{ h}$ , 所得淡黄色产物即为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 分别标记为 U-CN(Urea-CN)、T-CN(Thiourea-CN)、M-CN(Melamine-CN), 产率分别约为  $2\%$ 、 $5\%$ 、 $46\%$ , 比表面积分别约为  $50$ 、 $20$ 、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ , 与文献报道结果相近<sup>[21-22]</sup>。

**无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (TCN)的制备:** 首先, 将  $80\text{ }\mu\text{L NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $28\text{wt}\%$ )溶液和  $182\text{ }\mu\text{L H}_2\text{O}$  滴加到  $30\text{ mL}$  乙醇和  $20\text{ mL}$  乙腈的混合溶液中; 再加入  $85.7\text{ mg g-C}_3\text{N}_4$  并超声处理  $3\text{ min}$ ; 将  $852\text{ mg TBT}$  缓慢滴加到剧烈搅拌的上述溶液中, 随后形成淡黄色悬浮液; 继续搅拌  $6\text{ h}$  后, 分别用乙醇和水洗涤  $3$  次, 离心处理, 并在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下干燥  $24\text{ h}$ 。用 U-CN、T-CN、M-CN 制备的 TCN 分别标记为 U-TCN、T-TCN、M-TCN, 其中  $\text{TiO}_2$  含量固定为  $70\text{wt}\%$ <sup>[23-24]</sup>。

为了对比, 采用上述相同方法(不加入  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), 制备了纯无定形  $\text{TiO}_2$  (Am- $\text{TiO}_2$ ), 其比表面积为  $528\text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 1.3 材料表征

通过 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征光催化剂的形貌。通过 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶,  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ )鉴定材料物相。通过 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定样品在波数范围( $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ )内的红外吸收光谱。通过 Micromeritics ASAP 2020 型比表面与孔隙度分析仪, 测定样品  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线以确定其比表面积及孔结构。通过 Hitachi U-3900 型紫外分光光度计(附带积分球), 以  $\text{BaSO}_4$  作为参比测定样品的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)。通过 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计在  $700\text{ V}$  工作电压, 以  $310\text{ nm}$  为激发波长, 测定样品的光致发光光谱(PL)。通过 Bruker E-500 型电子顺磁共振(EPR)光谱仪测定样品产生的自由基。Ti 元素的 X 射线吸收光谱在北京同步辐射装置 1W1B 线站收集。

### 1.4 光催化实验

将  $20\text{ mg}$  光催化剂加入到预先置入  $50\text{ mL}$   $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Re(VII)}$ 溶液的  $100\text{ mL}$  夹套石英烧杯中, 通循环水( $(25\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ )至恒温。然后将混合物超声处理  $1\text{ min}$ (功率:  $25\text{ kHz}$ ), 形成均匀的悬浮液, 再向溶液中加入  $0.5\text{ mL HCOOH}$  后用  $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  和  $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  将 pH 调至  $3$ <sup>[8]</sup>。 $300\text{ W}$  氙灯( $>320\text{ nm}$ )作为模拟太阳光源, 在空气中光照  $120\text{ min}$ , 每隔一段时间取约  $0.5\text{ mL}$  的混合物通过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  尼龙过滤器过滤取清液。选用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Horiba JY2000-2)测定滤液中可溶

性 Re 的浓度。可溶性 Re 的残留率( $\%$ )= $C_t/C_0\times 100\%$ , 式中  $C_0$  和  $C_t$  分别代表初始和反应时间  $t$  时溶液中 Re 的浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

为了进一步证明 TCN 复合材料的光催化还原 Re(VII)机理并对比不同 N 源 TCN 光催化性能的差异, 制备了含有  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ RhB}$  的水溶液, 并进行光催化降解。将  $10\text{ mg}$  的光催化剂加入  $50\text{ mL}$  的 RhB 水溶液中, 黑暗中连续搅拌  $30\text{ min}$  以达到吸附-解吸平衡; 同样使用  $300\text{ W}$  氙灯( $>320\text{ nm}$ )作为光源, 光照  $120\text{ min}$ , 在给定时间间隔取约  $0.5\text{ mL}$  的悬浮液, 离心  $3\text{ min}$  后取上清液通过紫外可见分光光度计(Hitachi U-3900)分析 RhB 的特征吸收峰。

### 1.5 光电化学测试

使用 CHI-660E 电化学工作站(中国上海)和  $300\text{ W}$  氙灯( $>320\text{ nm}$ )作为光源, 在三电极体系中进一步对比材料的光电化学性能差异, 研究不同 N 源对 TCN 复合材料光催化性能的影响。涂有催化剂的 FTO 玻璃、Ag/AgCl 电极、Pt 片, 分别作为工作电极、参比电极和对电极。工作电极的制备流程如下: 将  $2\text{ mg}$  含  $160\text{ }\mu\text{L}$  乙醇的样品超声分散  $5\text{ min}$ , 然后将混合物均匀涂于  $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$  FTO 玻璃电极( $7\text{ }\Omega$ ), 空气中自然干燥  $30\text{ min}$ 。以  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  溶液作为电解质测试瞬时光电流; 以  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解质测试电化学阻抗谱(EIS), 交流电压为  $0\text{ V}$ , 频率范围为  $0.01\sim 2\times 10^5\text{ Hz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料性能

图 1 是不同 N 源的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品 M-CN、T-CN、U-CN 及其对应复合物 M-TCN、T-TCN、U-TCN 的 XRD 图谱。所有纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品均具有经典的类石墨相结构, 在  $2\theta=13.2^{\circ}$  和  $27.5^{\circ}$  具有特征衍射峰, 分别对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的(100)和(002)衍射晶面<sup>[18]</sup>。另外, 图 1 中基本没有其他的杂质衍射峰, 说明不同 N 源制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有相同的晶体结构。比较(100)和(002)晶面的衍射峰强度, M-CN、T-CN、U-CN 的结晶度依次降低。另一方面, T-TCN 复合材料仅出现了较弱  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的(100)和(002)晶面衍射峰(图 1), 未观察到晶相  $\text{TiO}_2$  的衍射峰, 而衍射峰强度的减弱可能源于复合材料高含量  $\text{TiO}_2$  的干扰, 说明 TCN 中的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的物相基本保持一致,  $\text{TiO}_2$  属于无定形态。

利用 FT-IR 光谱可以研究  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和 TCN 复合材料中的基团变化。如图 2(a)所示, 波数在  $807\text{ cm}^{-1}$  处的尖峰归属于典型的 s-三嗪结构的红外吸收, 此

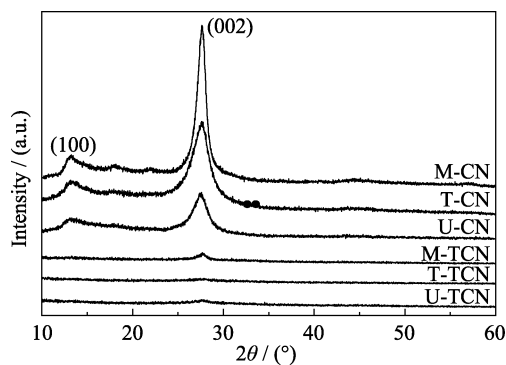


图 1 M-CN、T-CN、U-CN、M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of M-CN, T-CN, U-CN, M-TCN, T-TCN and U-TCN samples

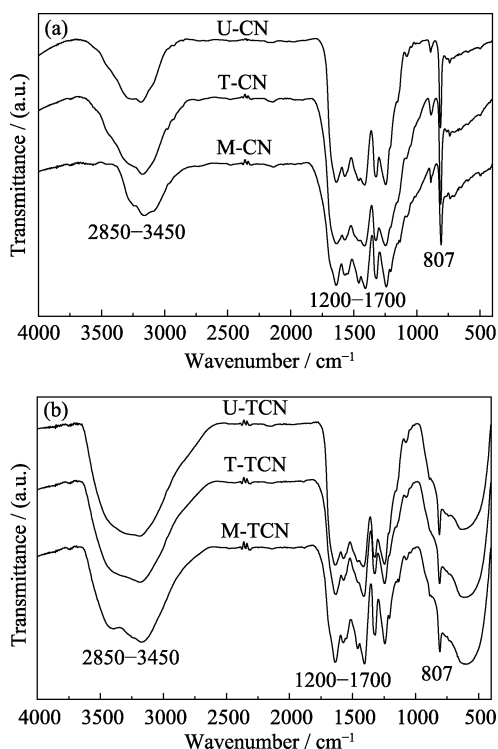


图 2 (a) M-CN、T-CN、U-CN 样品和(b)M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 样品的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) M-CN, T-CN and U-CN samples, and (b) M-TCN, T-TCN and U-TCN samples

为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  最重要的特征吸收峰<sup>[16]</sup>,  $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  的波数范围内的几个峰对应 CN 杂环的典型结构<sup>[14]</sup>; 在  $2850\sim 3450\text{ cm}^{-1}$  波数范围内,  $3170\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 O-H 的伸缩振动,  $3430\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 N-H 振动吸收<sup>[17]</sup>。如图 2(b)所示, 前述特征吸收峰都可以在 M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 复合材料中观察到, 说明不同 N 源  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及其对应的 TCN 复合材料中的基团无明显的差异。反之, 复合材料中 Am- $\text{TiO}_2$  的存在并不会影响到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  所具有的独特 s-三嗪结构, 这与 XRD 的分析结果保持一致。

利用 SEM 观察不同 N 源  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品(M-CN、T-CN 和 U-CN)及其对应复合材料 M-TCN、T-TCN、U-TCN 的形貌和微观结构。如图 3(a)所示, 可以观察到 U-CN 具有清晰的薄纳米片结构, 弯曲的边缘和褶皱, 这与 Liu 等<sup>[25]</sup>报道相一致。图 3(b)为 U-TCN 的 SEM 形貌, 纳米片层的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与直径为  $400\sim 500\text{ nm}$  的纳米球形 Am- $\text{TiO}_2$  紧密的结合。如图 3(c)所示, T-CN 为较厚而光滑的层状结构, 与其对应的 T-TCN(图 3(d))呈大片层,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与 Am- $\text{TiO}_2$  结合不太紧密。如图 3(e)所示, M-CN 呈块状团聚的层状结构, 与其对应的 M-TCN(图 3(f)), 块状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与 Am- $\text{TiO}_2$  呈明显分离的形态。综上所述, 三种不同 N 源制备的 TCN 复合材料中, 只有 U-TCN 复合光催化剂中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与纳米无定形  $\text{TiO}_2$  结合得比较紧密并且均匀, 这将有利于促进异质结间的电荷转移, 但  $\text{TiO}_2$  呈微球结构, 导致其复合接触可能不充分, 还有待改进。

图 4(a, b)分别为 M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布, 三种材料均具有 IV 型氮吸附-脱附等温线(图 4(a)), 且均为典型的 H3 型滞回曲线, 说明材料由于分层结构单元的聚集, 形成了狭缝状的孔, 可能在  $\text{N}_2$  吸附-脱附过程中发生了多层吸附<sup>[26-27]</sup>。U-TCN、M-TCN 和 T-TCN 样品的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )依次为  $474$ 、 $221$ 、 $209\text{ m}^2/\text{g}$ , 这

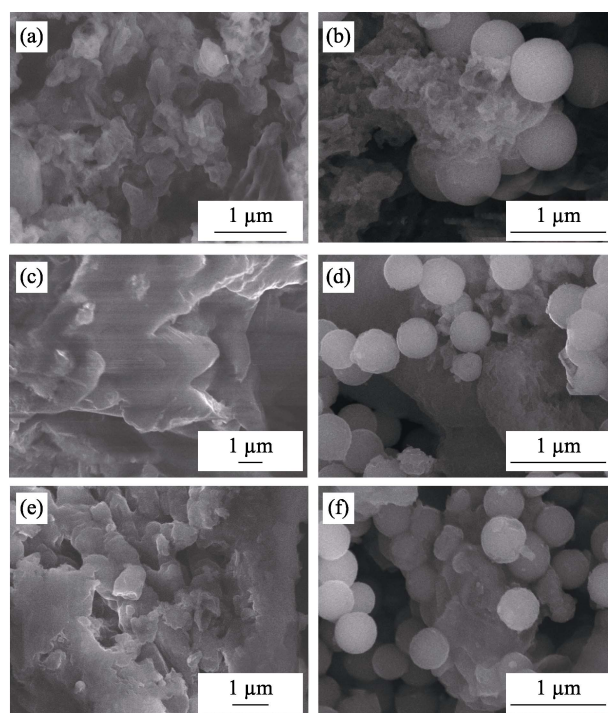


图 3 (a)U-CN、(b)U-TCN、(c)T-CN、(d)T-TCN、(e)M-CN、(f)M-TCN 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a) U-CN, (b) U-TCN, (c) T-CN, (d) T-TCN, (e) M-CN and (f) M-TCN

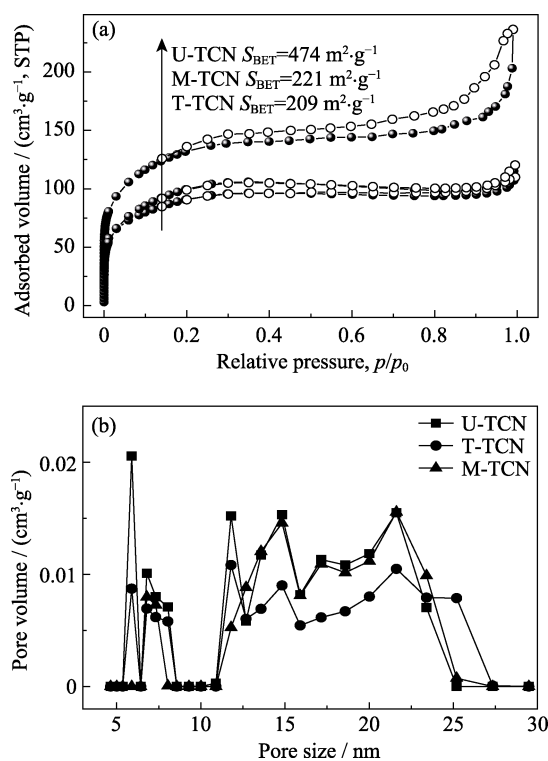


图 4 M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 样品的(a) $N_2$  吸附-脱附等温线和(b)孔径分布

Fig. 4 (a)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and (b) corresponding pore size distribution curves of M-TCN, T-TCN and U-TCN samples

主要是由于 U-TCN 的细孔比例大于其余两者(图 4(b)), 其较大的比表面积可以提供更多的活性位点, 更有利于光催化反应的进行<sup>[28]</sup>。

图 5 为不同 N 源制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  及其复合材料的 UV-Vis 光谱。从图 5(a)中可以看出, 三种  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  产生可见光吸收且范围相近(约 450 nm), 但光吸收强度却依次递减 U-CN > T-CN > M-CN。图 5(b)中, U-TCN、T-TCN、M-TCN 光吸收范围也相近, 但光吸收强度同样存在递减趋势。结果表明, U-CN 光吸收性能更好, 与 Am-TiO<sub>2</sub> 结合制备的 U-TCN 光吸收强度提升最大。另一方面, 光生电子-空穴对的复合率会极大地影响光催化材料的性能。图 6 为 U-TCN、T-TCN、M-TCN 和 Am-TiO<sub>2</sub> 的发光光谱, 从图中可知, 三种复合材料的发光强度 M-TCN 最大, U-TCN 次之, T-TCN 最小, 说明 T-TCN 有较高的光生电子空穴分离效率, 其余次之。事实上, 在同等测试条件下 Am-TiO<sub>2</sub> 的发光强度较低(图 6), 而在复合材料中比例又达到 70wt%, 极易干扰复合材料的发光光谱测定, 因此本研究难以通过比较复合材料的发光强度分析不同 N 源对 TCN 的影响。又因为 TCN 复合材料中  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  与 Am-TiO<sub>2</sub> 结合程度存在差异, 故此可能分离的 Am-TiO<sub>2</sub> 才是导致 T-TCN 发光强度降低的主要原因。

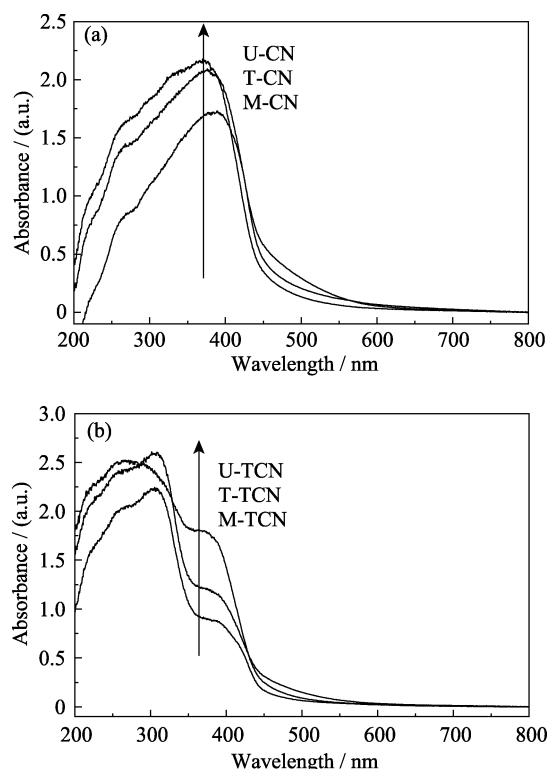


图 5 (a) M-CN、T-CN 和 U-CN 样品和(b) M-TCN、T-TCN 和 U-TCN 样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of (a) M-CN, T-CN and U-CN samples and (b) M-TCN, T-TCN and U-TCN samples

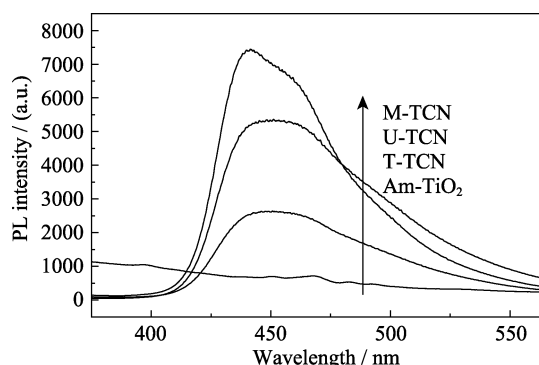


图 6 M-TCN、T-TCN、U-TCN 和 Am-TiO<sub>2</sub> 的 PL 光谱

Fig. 6 PL spectra of M-TCN, T-TCN, U-TCN and Am-TiO<sub>2</sub>

## 2.2 光催化性能

实验测试了 UV-Vis 模拟太阳光下光催化还原 Re (5 mg·L<sup>-1</sup>) 效果, 比较了复合材料 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 的光催化性能。如图 7(a)所示, 纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和纯 Am-TiO<sub>2</sub> 对于还原去除 Re 是无效应的, 而 TCN 复合材料却表现出一定的还原去除 Re 效率(图 7(b))。其中 U-TCN 复合材料去除 Re 效果最佳, 光照 120 min 后, 还原去除率可以达到近 90%; T-TCN 光催化效果次之, 只能达 20%; M-TCN 的光催化效果最差, 仅有 15%。通过简化的 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程进行拟合分析<sup>[29]</sup>(图 7(c)和表 1), U-TCN、



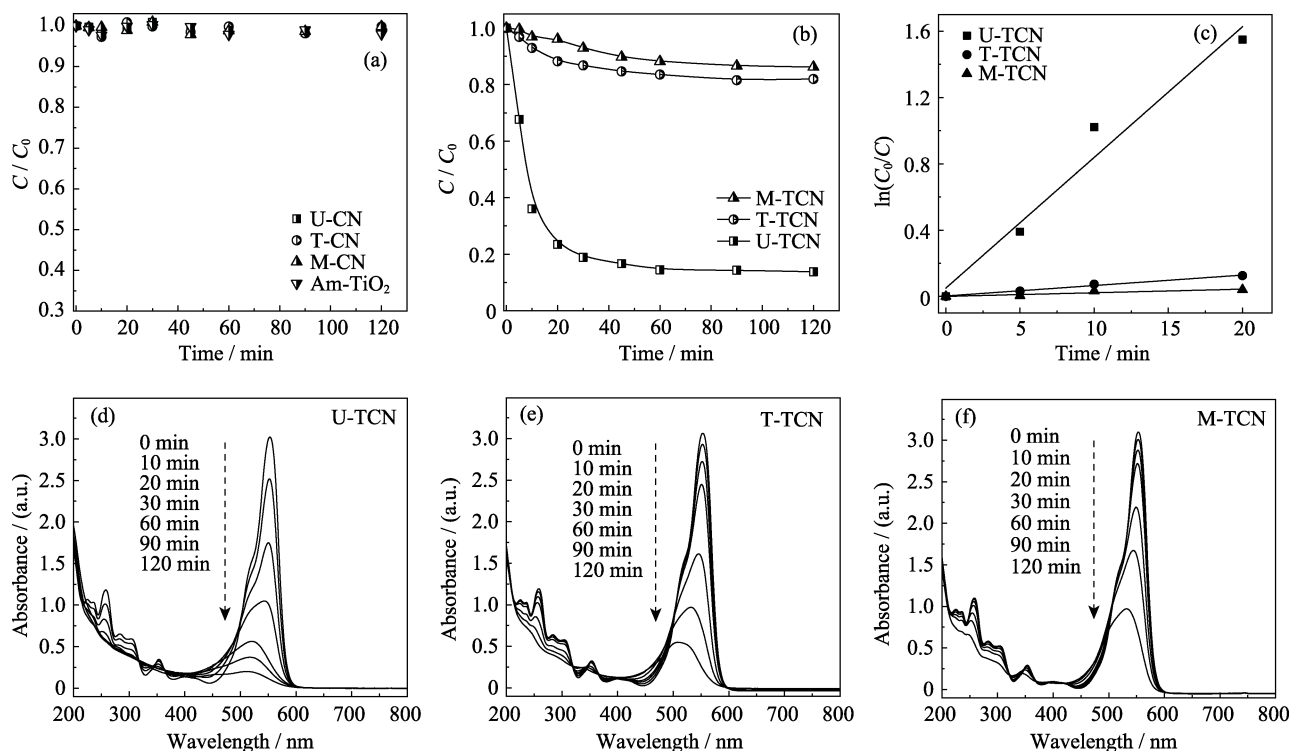


图 7 (a)U-CN、T-CN、M-CN、Am-TiO<sub>2</sub> 和(b)U-TCN、T-TCN、M-TCN 在 UV-Vis 下还原和去除 Re(VII); (c)Langmuir-Hinshelwood 动力学方程的线性拟合; (d)U-TCN、(e)T-TCN 和(f)M-TCN 在 UV-Vis 光照下降解 RhB

Fig. 7 Photocatalytic reduction and removal of Re(VII) using (a) U-CN, T-CN, M-CN, Am-TiO<sub>2</sub> and (b) U-TCN, T-TCN and M-TCN composites under UV-Vis irradiation; (c) Linear fitting of Langmuir-Hinshelwood equation; The photodegradation of RhB using 0.4 g·L<sup>-1</sup> (d) U-TCN, (e) T-TCN and (f) M-TCN under UV-Vis irradiation

表 1 TCN 材料光催化还原和去除 Re(VII)的动力学参数  
Table 1 Kinetic parameters of photocatalytic reduction and removal of Re(VII) using TCN composites

Sample	Re(VII) removed	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
U-TCN	90%	0.0788	0.9524
T-TCN	20%	0.0063	0.9861
M-TCN	15%	0.0021	0.7954

T-TCN 和 M-TCN 对应的  $k$  分别为 0.0788、0.0063 和 0.0021 min<sup>-1</sup>。为了研究不同材料比表面积对反应速率的影响, 又计算了表面积归一化速率常数 ( $k_{\text{SA}}$ )<sup>[30]</sup>, 得到 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 的  $k_{\text{SA}}$  分别为  $1.66 \times 10^{-4}$ 、 $3.01 \times 10^{-5}$  和  $9.50 \times 10^{-6}$  L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, 很明显 U-TCN 复合材料光催化速率最高。所以三种 TCN 复合材料中, U-CN 作为前驱材料制备的 U-TCN 因具有较大的比表面积, 表现出最优光催化效果。

本研究还通过评价三种 TCN 复合材料在模拟 UV-Vis 下降解 RhB 的活性, 进而探索了光催化还原 Re(VII)的机理。首先, 实验证明在不加入任何催化剂的情况下, RhB 是无法实现光降解的, 这与文献报道结果一致<sup>[31]</sup>。图 7(d~f)分别对应 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 复合材料在紫外光照下对 RhB 降解的特征光谱随时间变化。如图 7(d)所示, U-TCN 体系经过 30 min 光照, RhB 大约降解了 65%; 经过 120 min

光照后基本达到 100%降解。然而 T-TCN 和 M-TCN 体系(图 7(e, f)), 经 30 min 光照后, RhB 只有少部分降解(25%和 10%); 经过 120 min 光照后, RhB 仍有大量的残留, 其中 T-TCN 体系的降解率略高于 M-TCN 体系。另外, TCN 复合材料光降解 30 min 后, RhB 吸收光谱的峰值由 554 nm 移动到 519 nm, 这是由于光催化降解 RhB 包含 N-去甲基化和共轭结构破坏两个竞争过程<sup>[32-33]</sup>。结果表明, U-TCN 在光照下可以产生大量的空穴或者·OH, 从而更有利于裂解 RhB 发光基团<sup>[31]</sup>。综上所述, 对比三种 TCN 复合材料光催化降解 RhB 的性能, U-TCN 复合材料的光生电子/空穴分离效率最好, 光催化效果最优。

### 2.3 光电性能

为了探究 U-TCN 表现出优异光催化活性的原因, 可测定瞬态光电流响应和电化学阻抗(EIS)来评估复合材料产生和转移光诱导载流子的能力<sup>[14]</sup>。如图 8(a)所示, U-TCN 的瞬态光电流密度约为 T-TCN 和 M-TCN 的两倍, 可归因于光生载流子的有效分离和较长的寿命。图 8(b)分别为 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 在光照下的 EIS 曲线。普遍认为, EIS 曲线圆弧的半径越小, 电阻抗越小, 光催化剂的电荷分离转移效率就越高, U-TCN 半径最小, 因此具有最好的电荷分离和转移效率。

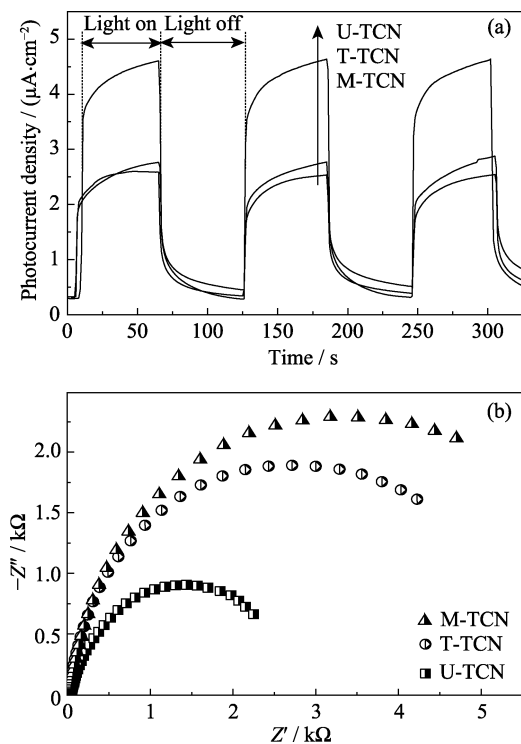


图 8 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 的(a)瞬态光电流响应和(b)在 UV-Vis 光照下的 EIS 曲线

Fig. 8 (a) Transient photocurrent responses and (b) EIS curves of U-TCN, T-TCN and M-TCN composites under UV-Vis irradiation

## 2.4 光催化机理

为研究不同 N 源对于 TCN 复合材料的影响及光催化反应机理,进行了电子顺磁共振(EPR)分析,并使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为捕获剂检测水溶液中 $\cdot\text{OH}$ 自由基。 $\cdot\text{OH}$ 自由基可以参与 HCOOH 氧化反应,生成具有强还原性的 $\cdot\text{CO}_2^-$ 自由基,从而参与 Re(VII)的还原反应<sup>[8]</sup>。如图 9(a)所示,在黑暗条件下,U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 三种体系均没有观察到自由基信号,排除 DMPO 捕获剂自身的信号影响;而在紫外光照下均检测到了特征比例为 1:2:2:1 的四重峰自由基信号,归属于经典的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  加成峰<sup>[34]</sup>。另外, EPR 峰强度存在 U-TCN > T-TCN > M-TCN 递减趋势,直接得益于 U-TCN 有效的电荷分离与转移。

影响 TCN 复合光催化剂性能应包括光催化剂的光响应范围、光生电荷的分离和转移以及材料表面纹理特征等诸多原因<sup>[14]</sup>。因此,需要从多个角度来讨论 U-TCN 光催化活性最佳的原因。如前述 PL 光谱的比较,虽然 U-TCN 的光生电子空穴分离效率低于 T-TCN,但 U-TCN 光催化活性却表现最优,这说明 TCN 复合材料光催化性能不能简单归结于光生电荷分离效率。实验发现 U-TCN 却有着较高的光吸收强度,较大的比表面积和电荷分离转移效率

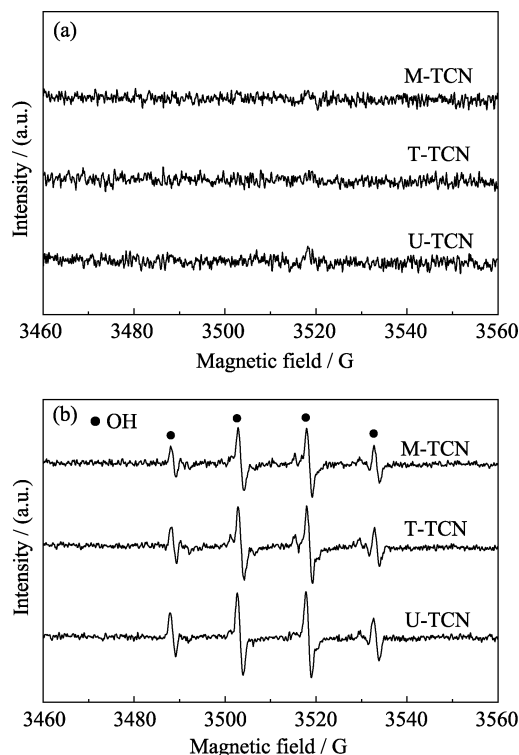


图 9 U-TCN、T-TCN 和 M-TCN 在(a)黑暗条件和(b)紫外可见光照射下 EPR 谱图

Fig. 9 EPR spectra of U-TCN, T-TCN and M-TCN composites (a) in the dark and (b) under UV-visible light irradiation

等优点,进而产生更多的空穴。空穴可以氧化水分子产生 $\cdot\text{OH}$ ,或直接氧化 HCOOH 产生 $\cdot\text{CO}_2^-$ 自由基,直接参与 Re(VII)的还原去除;同时空穴或 $\cdot\text{OH}$ 也参与 RhB 的光降解,因此 U-TCN 光催化活性优于 T-TCN 和 M-TCN。另外,根据 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的 XRD 结果可以看出,三种 N 源合成的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  均具有七嗪结构<sup>[35]</sup>,但性质差别较大。M-CN 的结晶性在三者之中最好,这可能与其较短的合成路径<sup>[22]</sup>使材料表面缺陷较少有关,不利于光催化反应的进行,因此表现出较差的光催化性能;U-CN 的比表面积在三者之中最大,达到  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ,更有利于其与微球结构  $\text{TiO}_2$  的复合,因此  $\text{TiO}_2/\text{U-TCN}$  表现出最高的光催化性能。

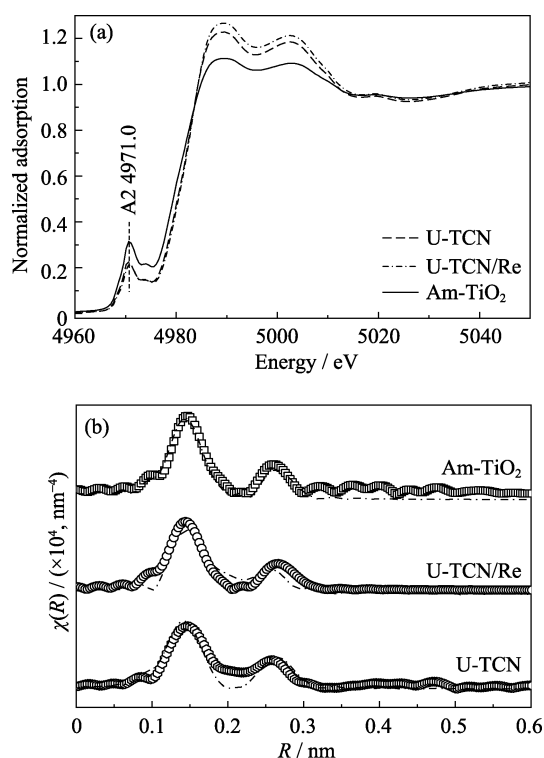
## 2.5 固相分析

为了探究 U-TCN 光催化前后 Ti 元素价态和微观配位环境的变化,采用 X 射线吸收光谱法进行了对比研究。图 10(a)为 Am- $\text{TiO}_2$ 、U-TCN 和 U-TCN/Re (光催化后)样品的 Ti K-edge X 射线近边吸收结构(XANES)光谱分析,以 Am- $\text{TiO}_2$  为基准物,其 A2 峰保持一致,表明 Ti 原子的价态基本不变<sup>[36]</sup>,同时也说明 U-TCN 具有很好的光化学稳定性。图 10(b)和表 2 为 Am- $\text{TiO}_2$ 、U-TCN 和 U-TCN/Re 的 Ti K-edge 扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和对应的拟合参数。显而易见,三种样品 Ti-O 长度变化不明显,表

表 2 EXAFS 数据分析的拟合参数

Table 2 Fitting parameters from the analysis of EXAFS data

Sample	Bond	$N^a$	$R/\text{nm}^b$	$\sigma^2/\text{nm}^2^c$	$R\text{-factor}^d$
Am- $\text{TiO}_2$	Ti-O	1.2	0.198(3)	$3 \times 10^{-6}$	0.001
	Ti-O	1.2	0.183(2)	0	
	Ti-Ti	1.0	0.306(2)	$6.5 \times 10^{-5}$	
U-TCN	Ti-O	1.5	0.192(2)	$2 \times 10^{-5}$	0.017
	Ti-O	1.0	0.184(3)	0	
	Ti-Ti	1.7	0.312(2)	$8.9 \times 10^{-5}$	
U-TCN/Re	Ti-O	1.2	0.203(3)	$1.0 \times 10^{-5}$	0.017
	Ti-O	1.2	0.188(2)	$3 \times 10^{-6}$	
	Ti-Ti	1.6	0.314(2)	$9.8 \times 10^{-5}$	

<sup>a</sup>Coordination number; <sup>b</sup>Bond length; <sup>c</sup>Debye-Waller factor;<sup>d</sup>Goodness of fitting图 10 Am- $\text{TiO}_2$ 、U-TCN 和 U-TCN/Re 的 Ti K-edge XANES 分析(a)和 EXAFS 分析(b)Fig. 10 (a) Ti K-edge XANES analysis and (b) EXAFS analysis for the Am- $\text{TiO}_2$ , U-TCN and U-TCN/Re

明含 Ti 晶体结构较稳定。但 U-TCN 的 Ti-Ti 距离相对于 Am- $\text{TiO}_2$  变长, 这可能归因于 Am- $\text{TiO}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  之间的键合, 从而促进其界面间的电荷转移, 增强了光催化效率。

### 3 结论

采用不同前驱体(尿素、硫脲和三聚氰胺)作为 N 源分别制备了无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物 U-TCN, T-TCN 和 M-TCN, 并将其用于  $\text{Re(VII)}$  的光催化还

原去除。研究表明, U-TCN 相较于 T-TCN 和 M-TCN 在光催化还原去除  $\text{Re(VII)}$  中表现出更优异的活性, 这是由于 U-TCN 具有更均匀的形貌结构和更大的比表面积。U-CN 与 Am- $\text{TiO}_2$  的有效复合提高了电子空穴分离能力, 而较大的比表面积可以提供更多的反应活性位点, 从而更有利于光催化反应的进行。本研究揭示了前驱体 N 源对无定形  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物光催化活性的影响, 为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相关复合催化剂的制备提供了有价值的参考。

### 参考文献:

- [1] SHEN D, FAN X, SU X, *et al.* Study of sorption of technetium on pyrrhotine. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2001, **23(2)**: 72–78.
- [2] MEI L, LI F Z, LAN J H, *et al.* Anion-adaptive crystalline cationic material for  $^{99}\text{TcO}_4^-$  trapping. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 1532.
- [3] MEENA A H, ARAI Y. Environmental geochemistry of technetium. *Environmental Chemistry Letters*, 2017, **15(2)**: 241–263.
- [4] ZACHARA J M, HEALD S M, JEON B H, *et al.* Reduction of pertechnetate [ $\text{Tc(VII)}$ ] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71(9)**: 2137–2157.
- [5] PEARCE C I, ICENHOWER J P, ASMUSSEN R M, *et al.* Technetium stabilization in low-solubility sulfide phases: a review. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, **2(6)**: 532–547.
- [6] SHANG Y, XIAO J, WENG H, *et al.* Efficient separation of  $\text{Re(VII)}$  by radiation-induced reduction from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**: 317–326.
- [7] WANG L, SONG H, YUAN L, *et al.* Effective removal of anionic  $\text{Re(VII)}$  by surface-modified  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  MXene nanocomposites: implications for  $\text{Tc(VII)}$  sequestration. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53(7)**: 3739–3747.
- [8] DENG H, LI Z, WANG X, *et al.* Efficient photocatalytic reduction of aqueous perhenate and pertechnetate. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53(18)**: 10917–10925.
- [9] BURTON-PYE B P, RADIVOJEVIC I, MCGREGOR D, *et al.* Photoreduction of  $^{99}\text{Tc}$  pertechnetate by nanometer-sized metal oxides: new strategies for formation and sequestration of low-valent technetium. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(46)**: 18802–18815.
- [10] RAZIQ F, SUN L Q, WANG Y Y, *et al.* Synthesis of large surface-area  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  comodified with  $\text{MnO}_x$  and Au- $\text{TiO}_2$  as efficient visible-light photocatalysts for fuel production. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(3)**: 1701580.
- [11] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, **125**: 331–349.
- [12] WEI K, LIE K X, YAN L S, *et al.* One-step fabrication of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets/ $\text{TiO}_2$  hollow microspheres heterojunctions with atomic level hybridization and their application in the multi-component synergistic photocatalytic systems. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **222**: 88–98.
- [13] LI Z J, HUANG Z W, GUO W L, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of Uranium(VI) from aqueous solution by magnetic  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  and its graphene composite. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51(10)**: 5666–5674.



- [14] TIAN C, ZHAO H, MEI J, *et al.* Cost-efficient graphitic carbon nitride as an effective photocatalyst for antibiotic degradation: an insight into the effects of different precursors and coexisting ions, and photocatalytic mechanism. *Chemistry – An Asian Journal*, 2019, **14**(1): 162–169.
- [15] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 2009, **8**(1): 76–80.
- [16] ONG W, TAN L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chemical Reviews*, 2016, **116**(12): 7159–7329.
- [17] DONG H, GUO X, YANG C, *et al.* Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **230**: 65–76.
- [18] PHAM T T, SHIN E W. Influence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precursors in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiTiO<sub>3</sub> composites on photocatalytic behavior and the interconnection between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>. *Langmuir*, 2018, **34**(44): 13144–13154.
- [19] HOLST J R, GILLAN E G. From triazines to heptazines: deciphering the local structure of amorphous nitrogen-rich carbon nitride materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(23): 7373–7379.
- [20] DONG F, WANG Z, SUN Y, *et al.* Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **401**: 70–79.
- [21] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*, 2009, **25**(17): 10397–10401.
- [22] ZHANG G, ZHANG J, ZHANG M, *et al.* Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(16): 8083–8091.
- [23] TONG Z W, YANG D, XIAO T X, *et al.* Biomimetic fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 117–125.
- [24] LI J, ZHANG M, LI X, *et al.* Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> heterojunction. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **212**: 106–114.
- [25] LIU J, ZHANG T, WANG Z, *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(38): 14398–14401.
- [26] YANG W, LI B. A novel liquid template corrosion approach for layered silica with various morphologies and different nanolayer thicknesses. *Nanoscale*, 2014, **6**(4): 2292–2298.
- [27] XIA P, ZHU B, YU J, *et al.* Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(7): 3230–3238.
- [28] LI Y, SASAKI T, SHIMIZU Y, *et al.* Hexagonal-close-packed, hierarchical amorphous TiO<sub>2</sub> nanocolumn arrays: transferability, enhanced photocatalytic activity, and superamphiphilicity without UV irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(44): 14755–14762.
- [29] KONSTANTINOU I K, ALBANIS T A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **49**(1): 1–14.
- [30] HUO L, XIE W, QIAN T, *et al.* Reductive immobilization of pertechnetate in soil and groundwater using synthetic pyrite nanoparticles. *Chemosphere*, 2017, **174**: 456–465.
- [31] FU H, ZHANG S, XU T, *et al.* Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and distributions of the intermediate products. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(6): 2085–2091.
- [32] LEI P, CHEN C, YANG J, *et al.* Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible-light irradiation. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(21): 8466–8474.
- [33] CHEN C, ZHAO W, LI J, *et al.* Formation and identification of intermediates in the visible-light-assisted photodegradation of Sulfurhodamine-B dye in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(16): 3604–3611.
- [34] JIANG Z, WAN W, LI H, *et al.* A hierarchical Z-Scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Advanced Materials*, 2018, **30**(10): 1706108.
- [35] LIU H, CHEN D, WANG Z, *et al.* Microwave-assisted molten-salt rapid synthesis of isotype triazine/heptazine based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. *Applied Catalysis B- Environmental*, 2017, **203**: 300–313.
- [36] ZHANG H, CHEN B, BANFIELD J F, *et al.* Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 2008, **78**(21): 214106.