文章编号:1674-2869(2024)05-0490-07

C空位协同g-C_3N_4/BiOCl异质结对亚甲基蓝光催化降解性能的研究

王雪燕,袁嘉泽,何禄英*
武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),
湖北 武汉 430205

摘 要:采用水热法合成了含C空位的g-C_3N_4,并将不同含量的BiOCl负载其上制备得到g-C_3N_4/BiOCl复合光催化剂。采用电子顺磁共振、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和紫外-可见漫反射光谱等手段对光催化剂的结构、形貌以及光吸收性能进行表征。以亚甲基蓝为目标降解物,探究了C空位和BiOCl对g-C_3N_4光降解性能的影响以及复合光催化剂催化降解机理。结果表明:与BiOCl和g-C_3N_4相比,制得的复合光催化剂不仅可以调控电子结构,还能有效分离光生电子和空穴,两者协同作用增强了光催化降解亚甲基蓝的效率。当负载质量分数70%BiOCl时,g-C_3N_4/BiOCl光催化降解效率在光反应90 min时达到了88.6%,其光催化性能显著优于纯相g-C_3N_4与BiOCl。

关键词:g-C_3N_4;BiOCl;碳空位;异质结;光催化降解
中图分类号:O611.3 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202311012

Photocatalytic degradation of methylene blue by C-vacancy and g-C_3N_4/BiOCl heterojunction

WANG Xueyan, *YUAN Jiaze*, *HE Luying**
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: C-vacancy-containing g-C_3N_4 was synthesized using a hydrothermal method, and composite photocatalysts of g-C_3N_4/BiOCl with different BiOCl loadings were prepared. The structure, morphology, and light absorption properties of the photocatalysts were characterized using electron paramagnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. Methylene blue was used as the degradation target to investigate the impact of carbon vacancies and BiOCl on the photocatalytic degradation performance of g-C_3N_4, along with the degradation mechanism of the composite photocatalyst. Results show that the synthesized composite photocatalyst, compared to BiOCl and g-C_3N_4 alone, can regulate the electronic structure and effectively separate photogenerated electrons and holes. This synergistic effect enhances the efficiency of photocatalytic degradation of methylene blue. With 70% BiOCl loading, the

收稿日期:2023-11-22
基金项目:武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022026);武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室创新基金(GCX2023005);国家级大学生创新创业训练计划项目(202110490002)
作者简介:王雪燕,硕士研究生。Email:643601809@qq.com
***通信作者**:何禄英,博士,副教授。Email:240024881@qq.com
引文格式:王雪燕,袁嘉泽,何禄英,等. C空位协同g-C_3N_4/BiOCl异质结对亚甲基蓝光催化降解性能的研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):490-496,542 .

photocatalytic degradation efficiency of g-C_3N_4/BiOCl reached 88.6% after 90 minutes of light reaction, outperforming pure-phase g-C_3N_4 and BiOCl.

Keywords: g-C_3N_4; BiOCl; carbon vacancy; heterojunction; photocatalytic degradation

全球石化、医药、印染、造纸等产业发展引起的水体污染问题（主要是有机污染物）已经严重影响了人类的健康和生存环境。目前工业上常用的水污染治理方法有混凝法、浓缩吸附法等，但这些方法更适合处理高浓度的有机污染废水，还可能在处理过程中造成二次污染[1]。因此，开发出绿色高效的有机污染废水处理方法迫在眉睫。近年来，半导体光催化降解技术由于具有能耗低、操作简单、无二次污染等特点，在降解水体中有机污染物方面得到广泛关注，对我国“碳达峰”、“碳中和”国策的顺利实施具有重要意义[2-5]。

在众多的光催化降解材料中，石墨氮化碳（g-C_3N_4，禁带宽度2.7 eV）因其制备成本低、合成方法简单、较强的可见光响应能力、优异的光催化活性和良好的稳定性等优点成为当前的研究热点。但是，g-C_3N_4光生电子-空穴复合率较高、暴露的活性位点较少等缺陷，限制了其进一步应用，因此需对g-C_3N_4进行改性以提高其光催化性能[6-7]。目前对g-C_3N_4改性的主要方法有：缺陷调控、金属和非金属掺杂、形貌调控和构建异质结等[8]。研究发现碳空位作为一种常见的缺陷具有汇集电子的能力，可以捕获光生电子，从而抑制光生电子空穴的复合，使更多的光生电子参与光催化降解[9]。此外，基于g-C_3N_4构建异质结复合催化剂可以结合两种不同催化剂的优点，有效降低光生载流子的复合，已成为一种提高光催化效率的普遍策略[10]。

BiOCl具有独特的层状结构和间接电子跃迁模式，可促进电荷转移和光生电子空穴对的有效分离[11-13]。但BiOCl较宽的带隙（3.10~3.60 eV）和较差的可见光响应性，极大地限制了其在光催化领域的应用。值得注意的是，g-C_3N_4和BiOCl具有适当的导带和价带能级，两者的复合结构可以有效促进光生载流子的分离，这使得g-C_3N_4/BiOCl有望成为具有高效光催化性能的新一代异质结催化剂[14-16]。

本文采用水热法将碳空位引入到g-C_3N_4纳米结构中，得到含碳空位的一系列g-C_3N_4/BiOCl异质结光催化剂，碳空位和异质结的形成有效分离光生电子和空穴，从而显著提高g-C_3N_4的光催化降解性能。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

仪器：通过傅里叶变换红外光谱仪（fourier transform-infrared spectroscopy，FTIR）、X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）、电子顺磁共振波谱仪（electron paramagnetic resonance spectrometer，EPR）、X射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）、透射电子显微镜（transmission electron microscopy，TEM）、紫外可见光光谱仪（ultraviolet spectrograph，UV-vis）和荧光分光光度计（fluorospectro photometer，PL）对光催化剂样品的理化性质进行表征。

试剂：尿素（国药集团化学试剂有限公司），乙二醇（国药集团化学试剂有限公司），五水合硝酸铋（麦克林试剂），亚甲基蓝（methylene，MB，麦克林试剂），氯化钠（国药集团化学试剂有限公司），所有化学试剂均为分析纯，所有用水均为去离子水。

1.2　方　法

制备g-C_3N_4：10 g尿素被研磨均匀置于坩埚内，坩埚加盖放置在马弗炉中进行煅烧（室温升温至550 ℃，升温速率为2.5 ℃/min）。在550 ℃煅烧4 h冷却后得到黄色固体，所得样品为g-C_3N_4，记为CN。

制备含C空位g-C_3N_4：0.5 g CN分散至35 mL去离子水中，超声搅拌30 min后转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜。将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中在180 ℃下反应6 h。用去离子水对样品洗涤后在真空干燥箱干燥10 h得到含C空位g-C_3N_4，记为CNC。

制备纳米BiOCl：将1 mmol $Bi(NO_3)_3·5H_2O$和1 mmol NaCl在40 mL乙二醇中超声搅拌后转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜。将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中在160 ℃下反应12 h。用去离子水对样品洗涤后在真空干燥箱干燥10 h得到纳米BiOCl，记为BOC。

制备含C空位的g-C_3N_4/BiOCl复合材料：将1 mmol $Bi(NO_3)_3·5H_2O$和1 mmol NaCl和不同质

量的CNC(0.026、0.078、0.130、0.182、0.234 g)加入40 mL乙二醇中,混合均匀后转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中在140 ℃下反应12 h。用去离子水对样品洗涤后在真空干燥箱干燥10 h得到一系列CNC/BOC复合材料。分别记为CNC/BOC-10、CNC/BOC-30、CNC/BOC-50、CNC/BOC-70、CNC/BOC-90。

1.3 光催化性能测试

在波长为465 nm的LED灯光照下,以光催化降解MB为模型测试不同光催化剂的光催化性能。在光催化实验中,40 mg光催化剂加至40 mL MB溶液(10 mg/L)中。开启光源前,在黑暗中搅拌反应液30 min达到吸附平衡。在光反应开始后每30 min取约5 mL的悬浮液离心除去光催化剂,用UV-Vis分光光度计测试反应物吸光度,以MB特征波长291 nm处的吸光度的变化来计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

CNC、BOC和CNC/BOC的傅里叶红外光谱测试结果如图1所示。在810 cm^{-1}处的吸收带属于CN中三嗪单元的特征呼吸振动[17],在1 650~1 200 cm^{-1}区域较强的特征峰属于芳香杂环C—N和C=N的伸缩振动峰[18],3 400~3 000 cm^{-1}区域的吸收带属于O—H和N—H伸缩振动[19]。CNC/BOC复合材料在红外光谱图中低频处520 cm^{-1}出现新的吸收峰,可能是由于BOC中化学键Bi—O键的伸缩振动[20]。CNC/BOC复合材料的光谱图中CNC对应的吸收带位置均未发生移动,表明复合制备过程中并未破坏CNC的结构。

2.2 XRD分析

CNC和CNC/BOC的XRD图谱如图2所示。由图2可知,CNC在13.03°和27.60°处具有2个特征峰,分别对应于g-C_3N_4的(100)和(002)晶面,由氮化碳平面内均三嗪环和共轭芳环体系的层间堆积形成[21]。对于BiOCl样品,在2θ=12°、24.1°、25.9°、32.5°、33.4°处的所有衍射峰都可以很好地匹配于四方晶相BiOCl(JCDS No.06-0249)[22]。当CNC和BOC复合后,由于CNC(002)的晶面的衍射峰与BiOCl(102)的衍射峰重叠,因此在异质结构中未检测到CNC的(002)晶面衍射峰[23]。

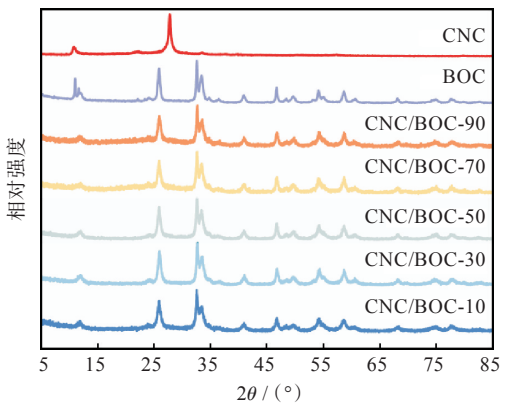


图2 CNC、CNC/BOC的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of CNC and CNC/BOC

2.3 EPR分析

为了验证CNC样品中碳空位的形成,进行了EPR光谱测试,结果如图3所示。以原始合成的CN作为标准,通常若EPR谱的强度与标准原始CN相比降低,则表明形成了碳空位[24]。对于样品CNC,出现了明显降低的EPR信号,这可以归因于C原子损失导致的未成对电子减少。这一结果证实了CNC样品中碳空位的形成,因此,可以合理地推断碳空位是在水热过程之后才形成的。这可能是由于在水热过程中,水会诱导本体CN的不稳定结构部分水解,造成碳空位的形成[25-26]。

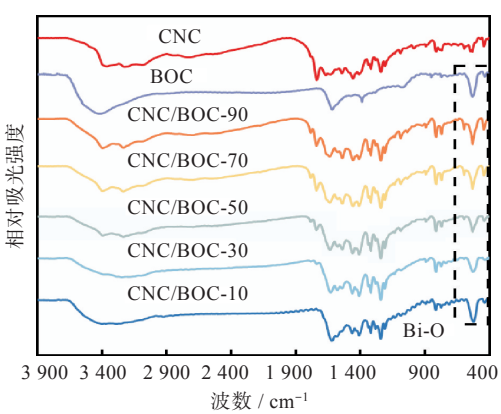


图1 CNC、BOC、CNC/BOC的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CNC, BOC and CNC/BOC

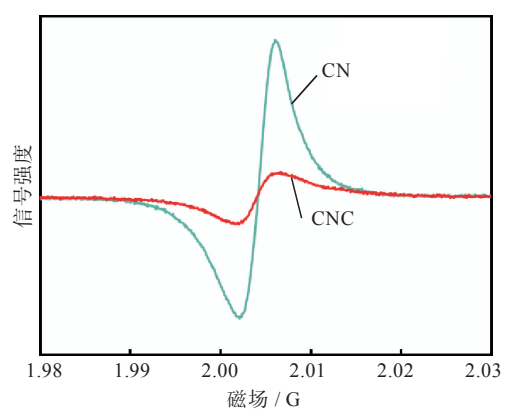


图3 CN、CNC的电子顺磁共振图

Fig. 3 EPR spectra of CN and CNC

2.4　XPS分析

CN和CNC的高分辨XPS图谱如图4所示。由图4(a)可见，以原始合成的CN作为标准，CNC的C/N原子比有所降低，说明在水热过程中，部分C原子被刻蚀，从而引入了C空位。图4(b)显示结合能为288.06和288.91 eV的2个峰分别归于N—C=N结构中sp^2杂化C原子的键能，结合能为284.8 eV的特征峰是杂质碳峰，以C—C键形式存在。CNC强峰由288.06 eV正移至288.91 eV，C原子周围的电子密度降低，这是由于共价键合结构中缺少C原子造成的，这进一步证实了C原子空位的现象。

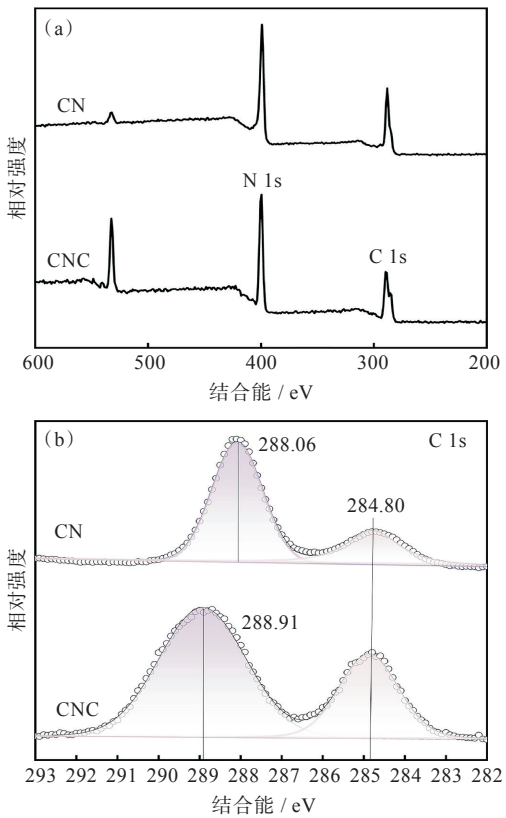


图4　CN、CNC的高分辨XPS图谱：(a)全谱，(b)C 1s

Fig. 4　XPS spectra of CN and CNC: (a) survey, (b) C 1s

2.5　SEM、TEM分析

CN、CNC、BOC和CNC/BOC的SEM、TEM图如图5和图6所示。由图5(a,b)可观察到CN、CNC均具有明显的层状多孔结构，水热过程基本不改变CN的形貌。但是在水热处理后，CNC的尺寸减小，形成更为紧密的层状结构。从图5(c)可以看出，BOC呈现出比较规则的球状结构，且是由花瓣状的层状结构团聚形成的三维立体结构。图5(d)是CNC/BOC复合材料的形貌图，其形貌与CNC基本相同，但可清晰地观察到类似BOC形貌的材料堆积在CNC孔道上。TEM测试进一步证实了SEM的结果，样品CN和CNC具有清晰的层状片状结构，BOC具有较小的片状结构，而CNC/BOC复合材料呈现明显的包覆结构。

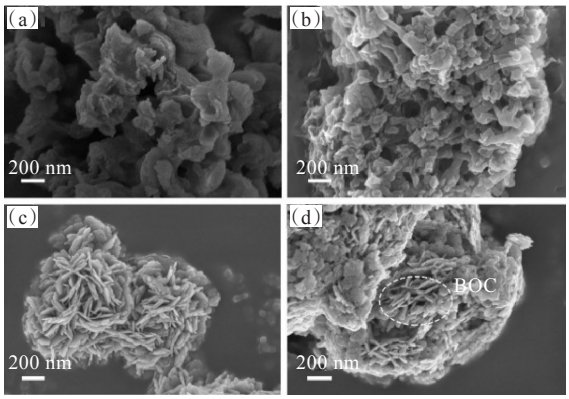


图5　CN(a)、CNC(b)、BOC(c)和CNC/BOC(d)的SEM图

Fig. 5　SEM images of CN (a), CNC (b), BOC (c) and CNC/BOC (d)

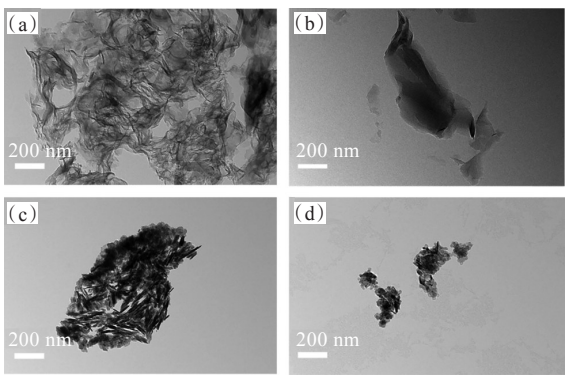


图6　CN(a)、CNC(b)、BOC(c)和CNC/BOC(d)的TEM图

Fig. 6　TEM images of CN (a), CNC (b), BOC (c) and CNC/BOC (d)

2.6　UV-vis DRS分析

为探究CNC/BOC复合材料的光吸收性能，对CNC、BOC和CNC/BOC进行紫外-可见漫反射吸收光谱测试。由图7(a)可知，各催化剂在300~400 nm的波长范围内，所有样品都具有明显的光吸收。此外，CNC和BOC的光吸收边缘分别为455和308 nm，这说明BOC在可见光范围内几乎没有吸收，而CNC具有可见光响应。特别是CNC/BOC复合材料在350~450 nm的范围内存在与CNC相似的较弱光吸收，证实了CNC和BOC的成功复合。CNC/BOC的吸收边带较之BOC，吸收发生了明显红移，表现出可见光吸收性能[27]。通过Tauc/David-Mott模型来计算材料的带隙E_g值，计算结果如图7(b-d)所示，CNC、BOC、CNC/BOC的E_g值分别为2.95、3.51、3.38 eV[28]。

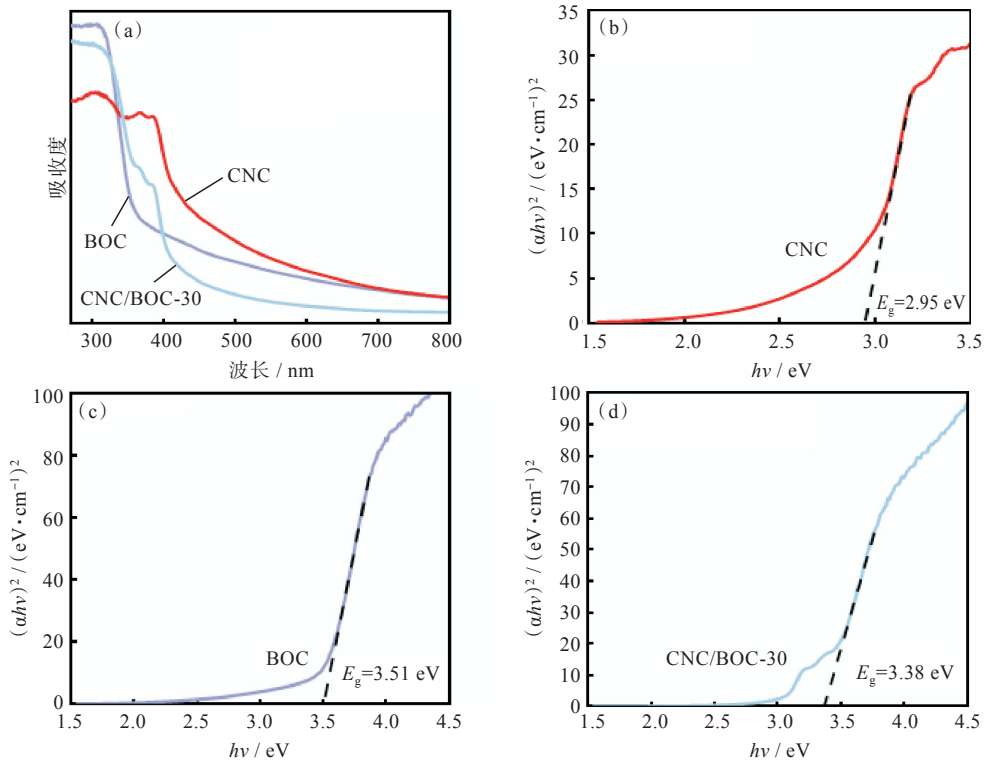


图7 CNC、BOC、CNC/BOC的UV-vis DRS光谱(a)和Tauc图(b~d)

Fig. 7 UV-vis DRS spectra(a), Tauc diagrams (b~d) of CNC, BOC and CNC/BOC

2.7 PL分析

图8为样品在370 nm激发波长下所测得PL图谱。通过对比,样品CNC/BOC-30的PL曲线峰高相比于CN的峰高明显降低,这是由于BiOCl中$[Bi_2O_2]^{2+}$与双氯原子平板之间存在电子场可以促进光生电子-空穴的有效分离和转移。因此样品在与BiOCl复合后,PL峰强度降低,提高了光催化材料光生电子-空穴分离效率,从而提升了光催化效率。此外,可以看出样品CNC/BOC-30的发射峰相较于CN的发射峰发生明显蓝移,这与CNC/BOC-30增大的带隙一致[29]。

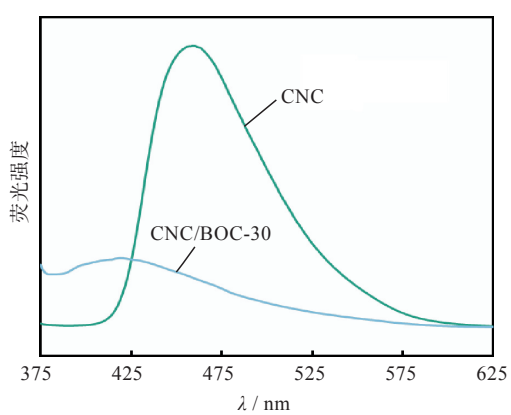


图8 CN、CNC/BOC的PL图谱

Fig. 8 PL spectra of CN and CNC/BOC

2.8 光催化性能分析

通过在LED灯光照下,光催化剂对MB的降解来考察其光催化活性。通过监测照射90 min后的去除率C/C_0来估计光降解能力,其中C_0和C分别代表MB的初始浓度和照射90 min后瞬时浓度。用式(1)计算速率常数:

$$\ln(C/C_0)=-kt \quad (1)$$

其中k是速率常数。表1为MB光降解动力学分析。由表1和图9可知,所制备催化剂的降解效率和速率常数依次为:CNC/BOC-30 > CNC/BOC-10 > BOC>CNC/BOC-90 > CNC/BOC-50 > CNC/BOC-70 >CNC。复合光催化剂均表现出比CNC更高的光催化活性,当CNC加入量为30%时,其复合光催化剂CNC/BOC-30光催化降解活性最好,光照90 min后降解效率为88.6%,速率常数为0.025 min,降解效果要显著高于CNC单一催化剂。样品CNC/BOC-30性能提升可能是因为在引入碳空位调制电子结构的同时,形成了异质结,有效分离了光生电子和空穴,两者协同作用增强了光催化降解MB的性能。BOC的负载量过少,可能导致活性位点过少,而BOC的负载量过多,有可能会导致材料聚集,因此当BOC负载量合适时(70%),复合光催化剂CNC/BOC-30光催化降解活性最好。

表 1　CNC、BOC、CNC/BOC 降解 MB 的速率常数和降解效率

Tab. 1　Rate constants and efficiency of MB degradation by CNC, BOC and CNC/BOC

光催化剂	速率常数 / min	降解效率 / %
CNC	0.014	69.7
CNC/BOC-10	0.023	86.1
CNC/BOC-30	0.025	88.6
CNC/BOC-50	0.018	77.2
CNC/BOC-70	0.016	73.9
CNC/BOC-90	0.018	78.4

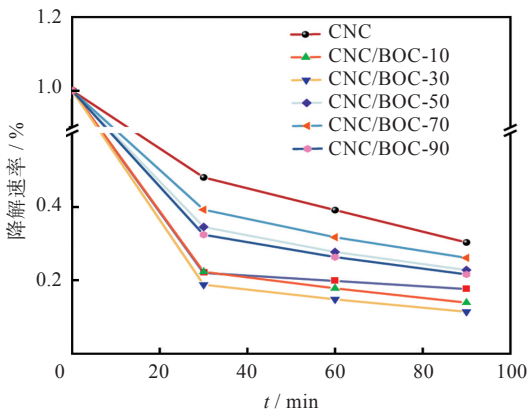


图 9　CNC 和 CNC-BOC 复合材料对 MB 的光催化降解性能

Fig. 9　Photocatalytic degradation performance of MB by CNC and CNC-BOC composite

在光催化过程中，光催化剂的重复性是评价其性能的重要指标，将催化剂 CNC/BOC-30 在可见光条件下重复循环降解 4 次，结果如图 10 所示。从图中可以看出，经过 4 次光催化循环后，催化剂 CNC/BOC-30 仍保持 80.3% 的高催化性能，表明复合催化剂具有较好的光催化重复使用性能。

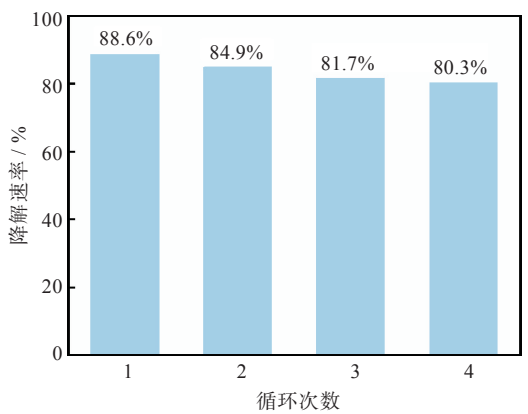


图 10　光催化剂降解 MB 的循环试验

Fig. 10　Degradation of MB by photocatalyst for 4 consecutive times

2.9　光催化机理分析

为了揭示 CNC/BOC 复合光催化剂光催化降解亚甲基蓝过程中的主要活性物种，分别添加了异丙醇（IPA）、碘化钾（KI）、对苯醌（BQN）3 种捕获剂，在光催化过程中捕获羟基自由基（·OH），空穴（h^+）和超氧自由基（$\cdot O_2^-$）三种活性物质。在添加了 3 种捕获剂后，降解效率都出现了明显的降低，说明·OH、h^+和$\cdot O_2^-$都是光催化降解过程中的主要活性物种。CNC/BOC 样品光催化反应过程中活性物种的捕获实验如图 11 所示。

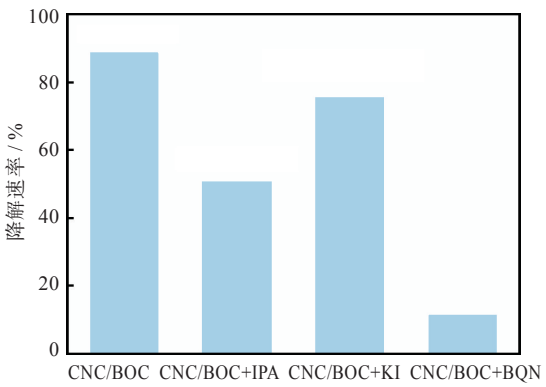


图 11　CNC/BOC 样品光催化反应过程中活性物种的捕获实验

Fig. 11　Capture of active species during photocatalytic reaction of CNC/BOC samples

3　结　论

本文基于 C 空位和 g-C_3N_4/BiOCl 异质结共修饰 g-C_3N_4 的策略，合成了 CNC/BOC 异质结光催化剂，并研究了其光催化降解性能。研究结果表明，CNC/BOC 异质结的光催化降解活性要高于单一的 CNC 催化剂，其中 CNC/BOC-30 复合催化剂表现出了最为优越的光催化活性，在 90 min 内对 MB 的降解率为 88.6%，性能提升可能是因为在引入碳空位调制电子结构的同时，形成了异质结复合结构，有效分离了光生电子和空穴，两者协同作用增强了光催化降解 MB 的性能。

参考文献

[1] CARVALHO K T G, NOGUEIRA A E, LOPES O F, et al. Synthesis of g-C_3N_4/Nb_2O_5 heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation [J]. Ceramics International, 2017, 43(4): 3521-3530.

[2] AHMED S N, HAIDER W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review [J].

Nanotechnology, 2018, 29(34): 342001-342032.

[3] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a critical review [J]. Water Research, 2018, 139: 118-131.

[4] BABU D S, SRIVASTAVA V, NIDHEESH P V, et al. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes [J]. Science of the Total Environment, 2019, 696: 133961-133981.

[5] 沈浩,黄茜,冯锐捷. Zr掺杂介孔硅对亚甲基蓝的选择性吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2023, 45(1): 25-34.

[6] JIANG L B, YUAN X Z, PAN Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217: 388-406.

[7] LIU J, WANG H Q, ANTONIETTI M. Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo) catalysis [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2308-2326.

[8] AKHUNDI A, BADIEI A, ZIARANI G M, et al. Graphitic carbon nitride-based photocatalysts: toward efficient organic transformation for value-added chemicals production [J]. Molecular Catalysis, 2020, 488: 110902.

[9] GAO M M, FENG J, ZHANG Z Q, et al. Wrinkled ultrathin graphitic C_3N_4 nanosheets for photocatalytic degradation of organic wastewater [J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(12): 6733-6741.

[10] ONG W J. 2D/2D graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) heterojunction nanocomposites for photocatalysis: why does face-to-face interface matter?[J]. Frontiers in Materials, 2017, 4: 1-10.

[11] XU J, MENG W, ZHANG Y, et al. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol a by mesoporous BiOBr: efficacy, products and pathway [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3/4): 355-362.

[12] LIN W, QIAO N. On vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid [J]. Computational Materials Science, 2008, 43(2): 399-402.

[13] YE L Q, ZAN L, TIAN L H, et al. The 001 facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets [J]. Chemical Communications, 2011, 47 (24): 6951-6953.

[14] MOUSAVI M, HABIBI-YANGJEH A, POURAN S R. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 29 (3): 1719-1747.

[15] PAWAR R C, KANG S, PARK J H, et al. Room-temperature synthesis of nanoporous 1D microrods of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) with highly enhanced photocatalytic activity and stability [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31147.

[16] LI H, LI J, AI Z H, et al. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of BiOCl: reactivity, selectivity, and perspectives [J]. Angewandate Chemie, 2018, 57 (1): 122-138.

[17] GUO F R, CHEN J C, ZHAO J Z, et al. Z-scheme heterojunction g-C_3N_4@PDA/BiOBr with biomimetic polydopamine as electron transfer mediators for enhanced visible-light driven degradation of sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 124014-124031.

[18] YANG Y J, BIAN Z Y. Oxygen doping through oxidation causes the main active substance in g-C_3N_4 photocatalysis to change from holes to singlet oxygen [J]. Science of the Total Environment, 2021, 753: 141908.

[19] GAO X M, GAO K L, LI X B, et al. Hybrid PDI/BiOCl heterojunction with enhanced interfacial charge transfer for a full-spectrum photocatalytic degradation of pollutants [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(2): 372-381.

[20] PEI Z Z, GUO H Y, XU J Q, et al. Synthesis, mechanism and characterization of SiO_2/BiOX (X= Br, Cl): efficient photocatalytic degradation of various antibiotics under visible-light irradiation [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(27): 21497-21511.

[21] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, et al. In situ synthesis of C-doped TiO_2@g-C_3N_4 core-shell hollow nanospheres with enhanced visible-light photocatalytic activity for H_2 evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 435-444.

[22] ZHANG L, NIU C G, ZHAO X F, et al. Ultrathin BiOCl single-crystalline nanosheets with large reactive facets area and high electron mobility efficiency: a superior candidate for high-performance dye self-photosensitization photocatalytic fuel cell [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10 (46): 39723-39734.

[23] QI S Y, LIU X T, ZHANG R Y, et al. Preparation and photocatalytic properties of g-C_3N_4/BiOCl heterojunction [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 133: 108907-108917.

(下转第542页)