

MoS₂/g-C₃N₄ S 型异质结的构建及光催化性能研究

马润东^{1,2}, 郭雄^{1,2}, 施凯旋^{1,2}, 安胜利^{1,2}, 王瑞芬^{1,2}, 郭瑞华^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010; 2. 稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010)

摘要: 制备高效稳定的光催化剂对于光催化技术的发展至关重要。本研究采用超声辅助沉积加低温煅烧的方法制备了 2H 相 MoS₂/g-C₃N₄ S 型异质结光催化剂(MGCD), 并综合考察了材料的相结构、微观形貌、光吸收性能、X 射线光电子能谱、电化学交流阻抗和光电流等对光催化性能的影响。结果表明: 经过超声辅助沉积-煅烧处理, MoS₂ 微米球发生破碎分散结合在 g-C₃N₄ 纳米片层表面上并形成异质结。可见光下 5%MGCD(添加 5% MoS₂)对罗丹明 B(RhB)在 20 min 时的降解率达到了 99%, 且样品重复使用 5 次后对 RhB 的降解率仍能达到 95.2%, 表现出良好的光催化性能及稳定性。从内建电场形成的角度进一步分析表明, 异质结中 MoS₂ 与 g-C₃N₄ 间耦合形成的内建电场引起的能带弯曲可以有效引导载流子的定向迁移, 并促进光生载流子的分离, 从而提高了光催化反应效率。异质结光催化剂的自由基捕获实验表明: O₂⁻和·OH 在催化降解 RhB 中是主要的活性物种, h⁺的贡献次之。

关键词: 石墨相氮化碳; MoS₂; S 型异质结; 稳定性; 光催化机理

中图分类号: O649 文献标志码: A

S-type Heterojunction of MoS₂/g-C₃N₄: Construction and Photocatalysis

MA Rundong^{1,2}, GUO Xiong^{1,2}, SHI Kaixuan^{1,2}, AN Shengli^{1,2}, WANG Ruifen^{1,2}, GUO Ruihua^{1,2}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China)

Abstract: Preparation of highly efficient and stable photocatalysts is crucial for the development of photocatalysis technology. In this study, the method of ultrasonic-assisted deposition and low-temperature calcination was used to prepare MoS₂/g-C₃N₄ S-type heterojunction photocatalyst (MGCD). Effects of the phase structure, micro-morphology, optical absorption performance, X-ray photoelectron spectroscopy, electrochemical AC impedance, and photocurrent of the materials on the photocatalytic activity were comprehensively investigated. The results show that, after ultrasonic-assisted deposition-calcination treatment, MoS₂ microspheres were broken, dispersed and combined on the surface of g-C₃N₄ nanosheets, and formed a kind of heterojunction. Under visible light, the degradation rate of 5%MGCD (with 5% MoS₂ addition) for Rhodamine B (RhB) reached 99% in 20 min, and still reach 95.2% when

收稿日期: 2023-02-25; 收到修改稿日期: 2023-03-13; 网络出版日期: 2023-04-11

基金项目: 内蒙古自治区科技计划(2021GG0042); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才(NJYT22064); 内蒙古自治区自然科学基金(2022MS05018)

Inner Mongolia Autonomous Region Science and Technology Program (2021GG0042); Inner Mongolia Autonomous Region Youth Science and Technology Excellence in Higher Education (NJYT22064); Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation Program (2022MS05018)

作者简介: 马润东(1999-), 男, 硕士. E-mail: 896164876@qq.com

MA Rundong (1999-), male, Master. E-mail: 896164876@qq.com

通信作者: 王瑞芬, 副教授. E-mail: wrf2008@imust.edu.cn

WANG Ruifen, associate professor. E-mail: wrf2008@imust.edu.cn

the sample was reused for 5 times, showing good photocatalytic performance and stability. Further analysis from the point of view of the formation of built-in electric field shows that the band bending caused by built-in electric field, coupled with MoS₂ and g-C₃N₄ in heterojunction, can effectively guide the directional migration of carriers, which can efficiently promote the separation of photogenerated carriers, thus improving the efficiency of photocatalytic reaction. Free radical capture experiment of heterojunction photocatalyst reveals that O₂⁻ and ·OH are the main active species in the catalytic degradation of RhB, followed by H⁺.

Key words: g-C₃N₄; MoS₂; S-type heterojunction; stability; photocatalytic mechanism

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种二维类石墨层状光催化剂,具有较稳定的化学性质和优异的可见光响应能力,被广泛应用于光电催化领域^[1],但g-C₃N₄存在带隙较宽、载流子复合率高和可见光响应范围不足等问题^[2]。对g-C₃N₄基光催化剂的改性研究,扩大其对光的吸收范围需要较窄的带隙,而获得或保留强氧化还原能力的电子和空穴则需要更正的价带和更负的导带电位,因此构建合适的异质结构是改善g-C₃N₄光催化性能的理想路径^[3-4]。

2H相MoS₂具有独特的带隙结构和层间较弱的范德瓦尔斯力,被广泛应用于润滑和光电催化领域。Wang等^[5]通过水热一锅法将g-C₃N₄薄膜涂敷在MoS₂纳米球的表面并成功构建了MoS₂/g-C₃N₄ II型异质结,应用于可见光下降解甲苯,制备的异质结光催化剂的光催化活性比g-C₃N₄提升了1.3倍,实验表明构建II型异质结可有效抑制g-C₃N₄表面光生载流子的复合,其内部光生电子迁移至还原电位更低的MoS₂表面并作为MoS₂的电子补充剂参与光催化反应。II型异质结作为一种半导体改性方法,可有效减少催化剂中光生载流子的复合,但往往以牺牲氧化还原性更强的h⁺和光生电子为代价,并不能促进光催化反应的高效进行^[6-7]。Chu等^[8-9]采用超声+溶剂热法制备了MoS₂/g-C₃N₄的2D/2D异质结,光催化N还原反应中NH₃的产率达到18.5 μg·h⁻¹·mg⁻¹,比纯g-C₃N₄和MoS₂表现出更优异的反应活性,研究发现,MoS₂/g-C₃N₄异质结交界处的Mo位点(0.53 eV)比MoS₂边缘处的Mo位点(0.87 eV)的N氢化稳定自由能(ΔG_{N₂→*N₂H})低得多,说明MoS₂与g-C₃N₄的耦合能够有效激活异质结交界的边缘Mo位点并降低N还原反应中氢化反应的能垒,促进N₂→*N₂H的反应进行。

本工作以廉价的(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和CS(NH₂)₂作为Mo源和S源,采用水热法制备花簇状MoS₂微球,并采用超声沉积+煅烧法构建了MoS₂/g-C₃N₄ S型异质结,通过引入MoS₂,不仅可以调整禁带宽度,扩大可见光的吸收范围,同时可以利用异质结

由能带交错而产生的电荷传输间接减少光生载流子的复合,进而促进光催化反应,并从内建电场形成的角度分析了异质结电荷的传输及光催化降解机理。

1 实验方法

1.1 光催化剂制备

MoS₂和g-C₃N₄光催化剂的制备:称取40 g尿素放入200 mL带盖刚玉坩埚中,并用锡箔纸封住,置于马弗炉中。以5 °C/min的升温速率逐渐升温至550 °C并保温240 min,取出、研磨得到淡黄色粉末状g-C₃N₄。将2.471 g钼酸铵和5.32 g硫脲溶于80 mL去离子水中,超声处理3 h后置于磁力搅拌器上再搅拌3 h后装入100 mL反应釜中,在200 °C反应24 h,分离上层清液,得到的黑色粉末用去离子水/乙醇反复洗涤5次,将pH调至7制得黑色粉末状MoS₂,将制得的g-C₃N₄和MoS₂分别在氮气氛围下以5 °C/min的速率升温至300 °C并保温3 h,并将煅烧后的g-C₃N₄记为GCD、煅烧后的MoS₂记为MOS。

MoS₂/g-C₃N₄复合光催化剂的制备:按照MoS₂质量分数为1%、3%、5%、7%称取MoS₂和g-C₃N₄粉末,将g-C₃N₄粉末置于100 mL烧杯中,分别加入30 mL乙醇和40 mL去离子水,超声3 h后再搅拌3 h,经过滤置于80 °C干燥箱烘干8 h,得到MoS₂/g-C₃N₄复合光催化剂。将复合光催化剂在氮气氛围下以5 °C/min的速率升温至300 °C并保温3 h,制得MoS₂/g-C₃N₄异质结构光催化剂,并标记为x%MGCD(其中,x%分别为1%、3%、5%和7%)。

1.2 光催化性能及自由基捕获

采用20 mg/L的RhB溶液为模拟降解物进行光催化实验、稳定性及自由基捕获实验,催化剂投加量为20 mg/L。无光照条件下搅拌30 min达到吸附平衡后分别取4 mL左右反应液,开启光源,每隔10 min取样,经离心后测量上层清液的吸光度。收集暗反应阶段吸出的悬浊液和光反应完成后反应瓶

中剩余悬浊液,经抽滤、洗涤后重新进行第二次光催化实验,循环测试 5 次来评价样品的光催化稳定性,并通过添加相应的猝灭剂 BQ (O_2^-)、KI(h^+)和 TBA($\cdot OH$)参与载流子捕获实验来探究光催化机理。

1.3 表征测试

采用德国 Bruker D8-ADVANCE 型衍射仪进行 XRD 表征;采用德国蔡司 Sigma300 型场发射扫描电镜和日本日立 HT7800 透射电镜观察表面微观形貌;分别采用日本日立 U-3900 型紫外-可见漫反射光谱仪和 U-4600 荧光光谱仪测试 DRS 和 PL 荧光光谱。采用 FT-IR1200 型傅里叶变换红外光谱仪测试 FT-IR 光谱。采用北京泊菲莱 PCX-50C 型多通道光化学反应器进行光催化反应,光照强度 260 mW/cm^2 ;采用荷兰 IVIUM 电化学工作站测试样品的光电性能。

2 结果与讨论

2.1 物相、微观形貌

不同样品的 XRD 谱图由图 1(a)所示,其中 $2\theta=13.1^\circ$ 和 27.3° 左右的衍射峰来自 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(100)和(002)晶面衍射,分别对应着三嗪环面内的平铺和氮化碳的层间堆叠^[11]。随着 MoS_2 含量增大, $2\theta=27.3^\circ$ 处衍射峰逐渐发生右移,说明随着 MoS_2 的引入, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子的晶面间距有所缩小,且该衍射峰的半峰宽逐渐变大, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶粒度逐渐变小,这有助于增大光催化剂的比表面积并暴露更多的反应活性位点,促进光催化反应的高效进行。煅烧前后 MoS_2 样品的 XRD 图谱如图 1(b)所示,其中 $2\theta=14.1^\circ$ 、 33.7° 、 39.5° 和 58.8° 处衍射峰分别对应 MoS_2 的(002)、(101)、(103)、(110)晶面,与标准卡片(PDF#75-1539)相符合^[10],可以看出经保护气氛下煅烧, MoS_2 的结晶度明显提高并具有(002)晶面择优取向,这有助于提高 MoS_2 的致密度和稳定性并巩固异质结构,煅烧后 MoS_2 没有出现杂峰,也体现出 MoS_2 良好的热稳定性。

不同样品的红外光谱图如图 1(c)所示,指纹区 478 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 MoS_2 中 Mo-S 键垂直于基面振动^[12], 810 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中庚三氮环的面外弯曲振动, 1360 和 1600 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于碳氮杂环的弯曲振动^[13]。官能团区中 2830 cm^{-1} 处的宽峰对应缔合态 N-H 键的伸缩振动模式, 3500 cm^{-1} 处的吸收峰对应缔合态 O-H 键的伸缩振动模式,来自于超声时样品表面的吸附氧。通过对比可以看出,随着 MoS_2 含量的增加, 810 cm^{-1} 处的振动吸收峰强度增大,表明 MoS_2 的复合明显影响了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子所处的化学环境,也充分说明二者成功构建了异质结,这与 XRD 分析结果一致。

不同样品的微观形貌如图 2 所示。由图 2(a)所示, GCD 呈现出不规则的花片状,这是由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片通过物理吸附的方式团聚成块并降低自身表面能达到的稳定状态。由图 2(b)可见,合成的 MoS_2 外观呈花球状,花球内部是为了降低表面能而自组装卷曲团聚而成的褶皱状纳米片^[14]。图 2(c, d)给出了 5%MGCD 的表面形貌照片, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈纳米片状,未观察到 MoS_2 ,这可能是 MoS_2 含量少、分散所致。5%MGCD 样品的 HR-TEM 照片如图 2(e, f)所示,从图 2(e)中可以观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈纳米薄片状, MoS_2 微球破碎后的纳米片分布在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面。从图 2(f)观察到 MoS_2 的晶格条纹,其晶格间距对应(002)晶面,同时在其周边观测到致密的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶格条纹,晶格间距为 0.33 nm ,对应(002)晶面,两者紧密结合,表明二者成功构建了异质结构。如元素分布(图 2(g~k))所示,复合样品中 MoS_2 花球经超声-煅烧后发生破碎,形成的纳米片层分散、点缀修饰在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,并无杂相,也充分显示了 MoS_2 的分散性和热稳定性良好。

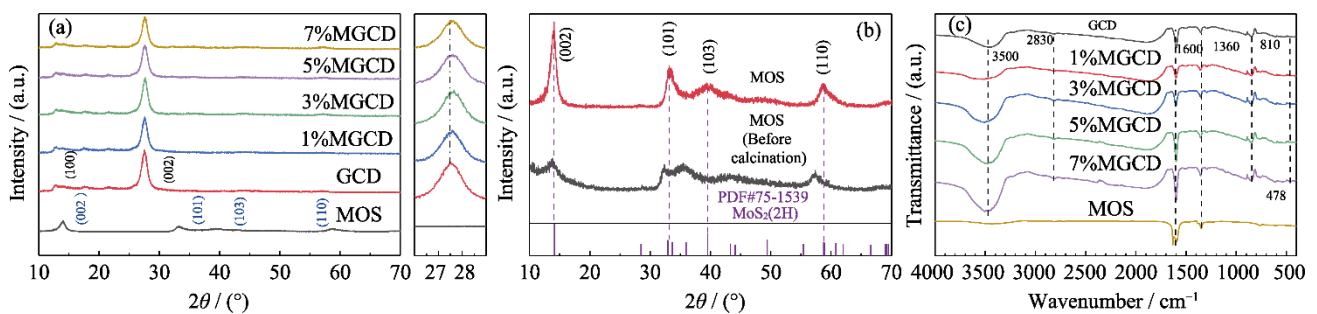


图 1 不同样品的 XRD 谱图(a), 煅烧前后的 MoS_2 的 XRD 谱图(b)和样品的红外光谱图(c)

Fig. 1 XRD patterns of different samples (a), XRD patterns of MoS_2 samples before and after calcination (b), and FT-IR spectra of samples (c)

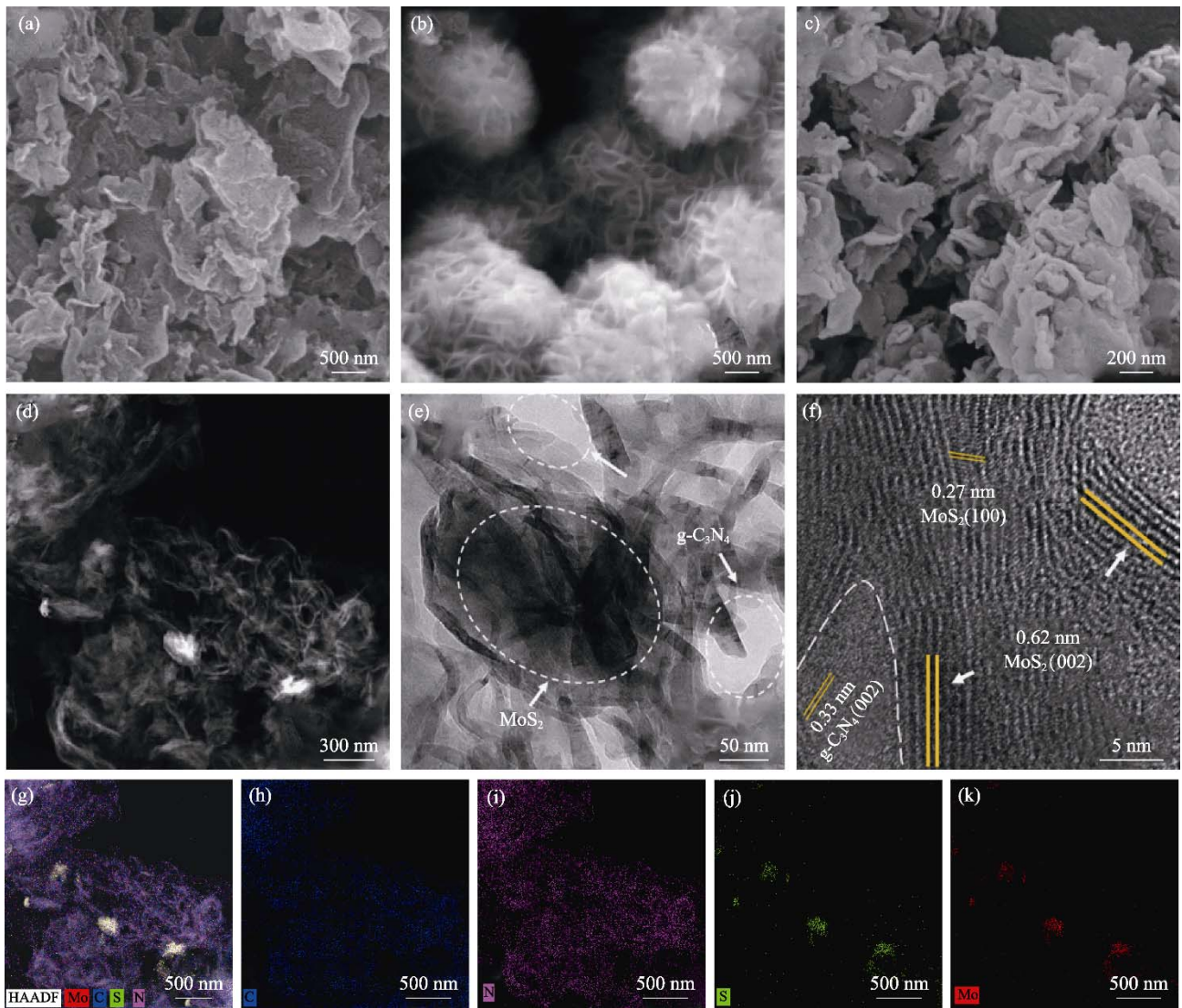


图 2 g-C₃N₄ (a), MoS₂ (b)和 5%MGCD(c, d)的 SEM 照片、HR-TEM 照片(e, f)、元素分布总图(g)及其元素 C(h), N(i), S(j), Mo(k)分布图

Fig. 2 FE-SEM images of g-C₃N₄ (a), MoS₂ (b) and FE-SEM images (c, d), HR-TEM images (e, f), element mapping (g) and C (h), N (i), S (j), Mo (k) mapping of 5%MGCD

2.2 光电学性能

图 3(a)是样品的紫外-可见吸收光谱图,随着 MoS₂ 引入量增大,样品的吸收带边逐渐发红移。图 3(b)是结合 Tauc-plot 公式得到的样品的带隙图,当 MoS₂ 引入量为 5%和 7%时,样品带隙分别为 2.45 和 2.38 eV,说明 MoS₂ 与 g-C₃N₄ 复合后,样品的带隙更窄,光生电子的跃迁也更加容易。借助 Tauc 法并结合能带公式 $E_{CB} = X - E_c - E_g / 2$ 和 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ 计算两种材料的能带结构^[15],式中, E_c 为标准氢电极的偶极矩,取 4.5 eV, E_g 为半导体的禁带宽度, E_{CB} 、 E_{VB} 分别代表半导体的导带和价带值。 X 为半导体的绝对电负性,数值上等于半导体中各个组分原子的几何平均值,通过查阅文献, X_{GCD} 取经验值为 4.73^[16],进一步计算得到其 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为

1.57 和 -1.11 eV; X_{MOS} 计算值为 5.32, 结合能带公式进一步计算得到其 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 1.77 和 -0.13 eV。

为了进一步研究 MoS₂ 与 g-C₃N₄ 接触界面的电荷转移及光生载流子的分离状况,测试了样品的光电性能。图 3(c)为不同样品在 370 nm 激发波长下的 PL 谱图, GCD 和 5%MGCD 样品的发射峰都集中在 450 nm 附近, 5% MGCD 的荧光强度远小于 g-C₃N₄, 说明其载流子的复合程度显著下降,进一步说明 MoS₂ 与 g-C₃N₄ 成功耦合,并且由其交错的能带结构和能级差异引导光生电子在不同的 HOMO 和 LUMO 能级中传导,减少光生载流子的复合。样品的瞬态光电流响应如图 3(d)显示,相较于纯 g-C₃N₄, 异质结催化剂的光电流强度有明显提高,这也意味着复合材料中载流子的分离率更高,寿命更长,更有助于光催化反应的高效进行^[17-18]。电化学交流阻

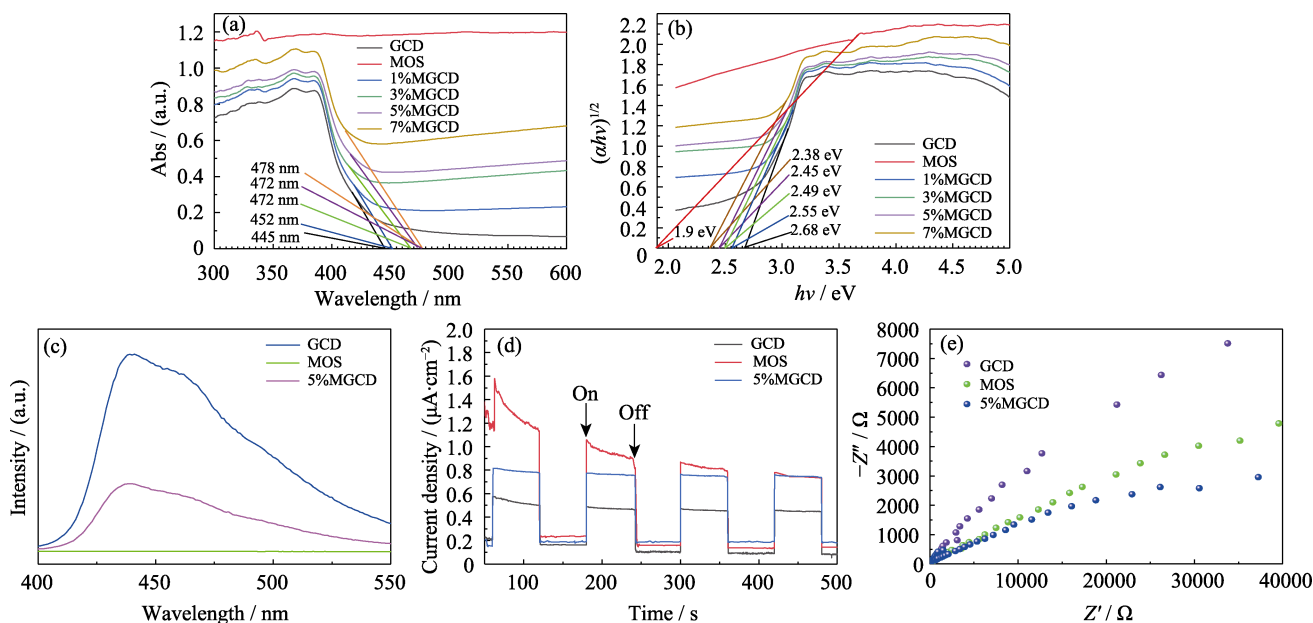


图 3 样品的紫外-可见吸收光谱图(a), Tauc 曲线(b), 荧光光谱图(c)、瞬态光电流响应图谱(d)及 EIS 图谱(e)

Fig. 3 UV-Vis (a) spectra, Tauc curves (b), PL spectra (c), instantaneous meter photocurrents (d), and EIS (e) patterns of samples
Colorful figures are available on website

抗(EIS)图谱常被用于研究半导体光催化材料内部载流子的分离与载流子传质的特性, 其中 Nyquist 圆弧半径大小代表半导体电极表面电荷的转移的阻力^[19], 5%MGCD 异质结样品的 Nyquist 圆弧半径比 GCD 样品的更小(图 3(e)), 说明 5%MGCD 异质结催化剂电极/电解质液表面的电荷的传输阻抗更小, 更有助于载流子有效转移^[20-21]。

2.3 光催化性能及光催化稳定性研究

图 4(a)为不同样品对 RhB 降解率对比图, 可以看到复合光催化剂的光催化效率均优于纯相 g-C₃N₄ 和 MOS。且当 MoS₂ 引入量为 5%时, 催化 20 min 样品对 RhB 的降解率可以达到 99%, 较纯相 g-C₃N₄ 明显提升。良好的稳定性是评价光催化剂综合性能的重要标准^[22-23], 5%MGCD 样品的降解率随时间变化图(图 4(b)), 循环使用 5 次时, 样品对 RhB 的降解率仍能保持在 95.2%, 说明样品具有良好的光催化稳定性。由样品使用前后的 XRD 图谱(图 4(c))可知, 循环实验五次以后光催化剂 g-C₃N₄ 的(100)和(002)晶面的衍射峰仍保持较明显的峰型, 说明该复合光催化剂具有良好的相结构稳定性^[24-25]。

为了探究光催化剂的光催化机理, 对光催化降解过程进行了自由基捕获实验, 结果如图 4(d)所示, 降解过程中添加 BQ、TBA 和 KI 活性物种牺牲剂后, 5%MGCD 异质结催化剂对 RhB 的光催化降解率分别下降到 61.72%、54.88%和 76.47%, 在降解过程中, BQ 和 TBA 对相应活性物种的猝灭效应较为明显, 说明起降解作用的主要活性物种为·OH 和 O₂⁻, h⁺对

光催化降解的贡献较小。

2.4 光催化机理研究

结合自由基捕获实验, 以 BQ 为牺牲剂可以有效抑制 O₂⁻生成, 说明 g-C₃N₄ 与 MoS₂ 形成的异质结能够有效保留 g-C₃N₄ 中还原性更强的光生电子并促进 O₂ 发生还原反应, 生成活性物种 O₂⁻, 其载流子传输途径不同于传统的 Z 型/II 型异质结。如图 5 所示, 通常半导体的平带电位比 N 型半导体导带底部低 0.1~0.3 eV^[26]。图 5(a)给出了 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 形成界面的费米能级及能带变换情况, 当受到一系列大于两者带隙的可见光照射后, 光生电子由稳态变成激发态并发生跃迁, 受费米能级差异的影响, 电荷会从 g-C₃N₄ 流入 MoS₂(如图 5(b)所示), g-C₃N₄ 区的费米能级逐渐降低, 同时 MoS₂ 区的费米能级逐渐升高, 并在交界处生成空间电荷区, 伴随产生的内建电场方向由 g-C₃N₄ 区指向 MoS₂ 区(如图 5(c)所示), 沿 g-C₃N₄ 区的电荷电势至 MoS₂ 不断下降, 同时电子的电势能 $-qV$ 沿相同的方向不断增大, 内建电场会在费米能级弯曲的同时拉高 g-C₃N₄ 的能带, 拉低 MoS₂ 能带, 因此, g-C₃N₄ 区的光生电子需要克服电势垒才能回落至 MoS₂ 区, 即抑制电荷的输出, 同时允许空穴输入。MoS₂ 区的电荷为高势态, 能带的下弯允许电子的输出, 同时抑制空穴输入, 氧化电位较低的 g-C₃N₄-VB 区 h⁺和 MoS₂-CB 区的光生电子会优先复合并保留具有更强氧化还原电位的 h⁺和 e⁻^[27-28]。

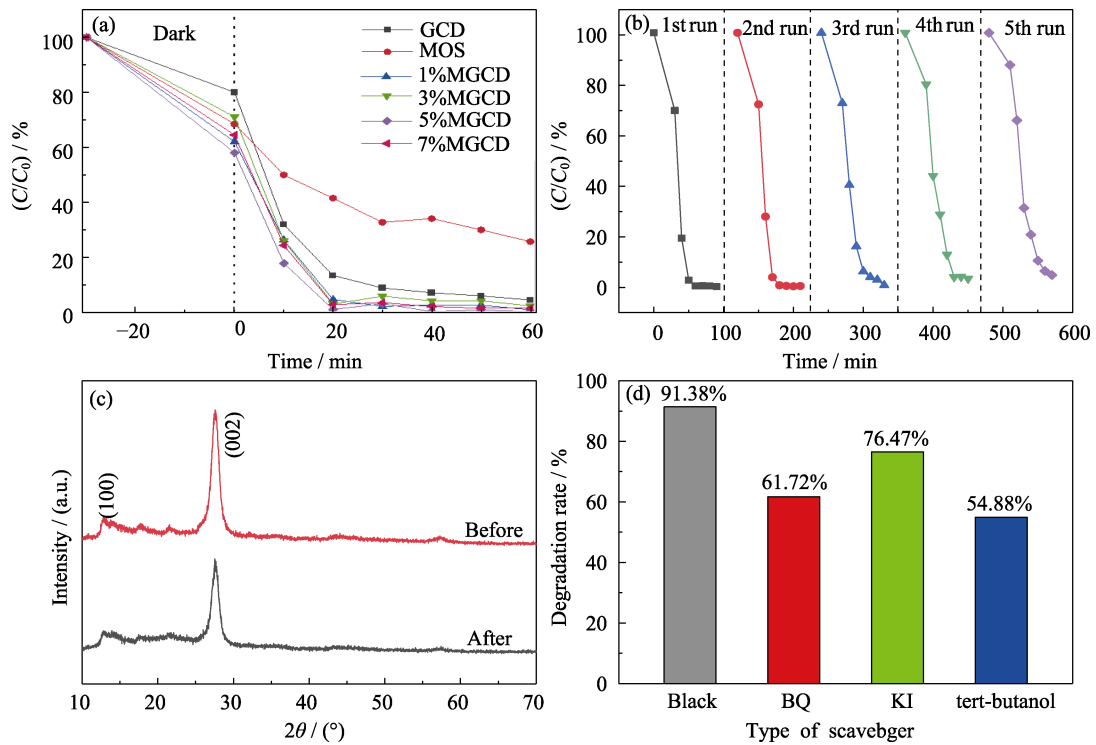


图 4 (a) 不同光催化剂样品对 RhB 随时间变化的降解率对比图, (b) 5%MGCD 的循环降解率随时间变化图, (c) 5%MGCD 循环降解实验前后的 XRD 谱图, 以及(d) 自由基捕获实验图

Fig. 4 Degradation rate of different photocatalyst samples (a), cyclic degradation rate of 5%MGCD with time (b), XRD patterns of 5%MGCD before and after circulation experiment (c), and histogram of free radical trapping experiment (d)

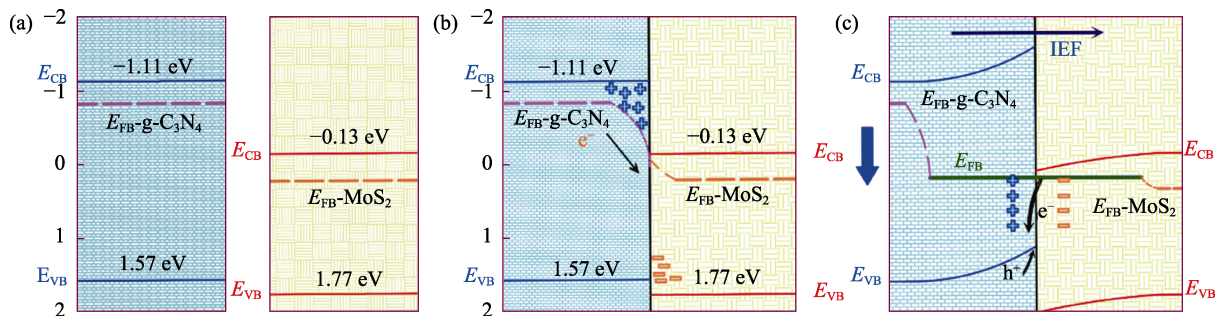


图 5 (a) 异质结能带图, (b) 样品异质结的构建及能费米能级的弯曲, (c) 内建电场引起的能带弯曲图

Fig. 5 Energy bands diagram of heterojunction (a), construction of heterojunction of sample and bending of Fermi energy level (b), and diagram of energy band bending caused by built-in electric field (c)

结合上述实验结果分析进一步提出光催化降解机理, 如图 6 所示, g-C₃N₄ 与 2H 相 MoS₂ 紧密结合形成 S 型异质结, 光照使半导体的光生电荷发生跃迁, 内建电场会使 MoS₂ 导带处的电子优先回落至 g-C₃N₄ 的价带, 保留了 MoS₂ 价带处氧化性更强的光生空穴^[29]。在 g-C₃N₄ 导带处的电荷具有较强的还原性, 能够将吸附于催化剂表面的氧气还原成活性物种 O₂⁻ 并降解罗丹明 B, 同时, O₂⁻ 与溶液中的 H⁺、e⁻ 结合生成双氧水也能促进 ·OH 的生成, 并共同参与反应^[30-31]。在可见光照射下, MoS₂ 的电子在电场作用下迁移至 g-C₃N₄ 并与光生空穴复合, 同时, 大量 g-C₃N₄ 空穴在电场牵引下向 MoS₂ 更强氧化电位移动并更有效促进 RhB 降解反应。两种常规 N 型

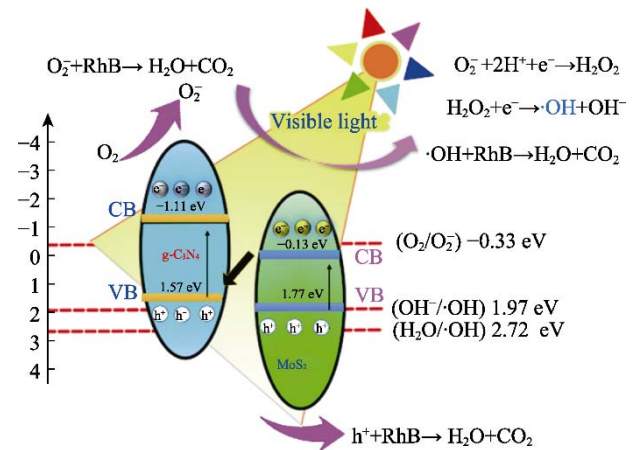


图 6 样品的光催化机理图

Fig. 6 Photocatalytic mechanism diagram of sample

半导体的载流子为光生 e^- 。在载流子捕获实验中, h^+ 的猝灭效应不显著, 可能是 h^+ 的数量少导致的。

3 结论

通过简便易操作的超声沉积+煅烧法将 $g-C_3N_4$ 、 MoS_2 两种半导体耦合并巩固, 制备了 $g-C_3N_4/MoS_2$ S 型异质结。S 型异质结的构筑有效提升了样品的光催化活性, 当 MoS_2 含量为 5% 时, 光照 20 min 复合光催化剂对 RhB 的降解率达到 99%, 比纯相氮化碳有明显提升。不同于 II 型和 Z 型异质结, 内建电场的加持下, S 型异质结的电子-空穴传输途径有效抑制了 $g-C_3N_4$ 光生载流子的复合, 并保留了强氧化性的 h^+ 和强还原性 e^- 用于反应生成 O_2^- 、 $\cdot OH$ 等活性物种协助降解 RhB。通过充分利用 MoS_2 良好的分散性及热稳定性的特点, 对 $g-C_3N_4$ 实现了少量低成本的复合改性工作。

参考文献:

- [1] HUANG R, HUANG W, LI D F, *et al.* Self-assembled hierarchical carbon/ $g-C_3N_4$ composite with high photocatalytic activity. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, **51(13)**: 135501.
- [2] ZHEN W, XIAO N, SHEN, JI Y F, *et al.* Synthesis of novel $MoS_2/g-C_3N_4$ nanocomposites for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(18)**: 15885.
- [3] JIANG Y B, SUN Z Z, CHEN Q W, *et al.* Sulfate modified $g-C_3N_4$ with enhanced photocatalytic activity towards hydrogen evolution: the role of sulfate in photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22(18)**: 10116.
- [4] LI K Y, LIANG Y D, YANG H, *et al.* New insight into the mechanism of enhanced photo-Fenton reaction efficiency for Fe-doped semiconductors: a case study of Fe/ $g-C_3N_4$. *Catalysis Today*, 2020, **371**: 58.
- [5] WANG X, XIONG W, LI X Y, ZHAO Q D, *et al.* Fabrication of $MoS_2@g-C_3N_4$ core-shell nanospheres for visible light photocatalytic degradation of toluene. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, **20(9)**: 243.
- [6] YUN H J, LEE H, KIM N D, *et al.* A combination of two visible-light responsive photocatalysts for achieving the Z-Scheme in the solid state. *ACS Nano*, 2011, **5(5)**: 4084.
- [7] AKIHIDE I, YUN H, YOSHIMI I, *et al.* Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in z-scheme photocatalytic water splitting under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(29)**: 11054.
- [8] CHU K, LIU Y P, LI Y B, GUO Y L, *et al.* Two-dimensional (2D)/2D interface engineering of a MoS_2/C_3N_4 heterostructure for promoted electrocatalytic nitrogen fixation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(6)**: 7081.
- [9] CHOUDARI B V R, ZHANG S P, WEN, Z Y, *et al.* Constructing highly oriented configuration by few-layer MoS_2 : toward high-performance lithium-ion batteries and hydrogen evolution reactions. *ACS Nano*, 2015, **9(12)**: 12464.
- [10] DONG H C, LI J Z, CHEN M G, *et al.* High-throughput production of ZnO- MoS_2 graphene heterostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Materials*, 2019, **12(14)**: 22.
- [11] SARANYA J, SUPANAN A, ORAPHAN T, *et al.* Photocatalytic activity enhancement of $g-C_3N_4/BiOBr$ in selective transformation of primary amines to imines and its reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **394**: 124934.
- [12] VITALY E S, DMITRY A P, Ekaterina YR, *et al.* Anilidonaphthalene sulfonate binds to central cavity of human hemoglobin. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2004, **317(3)**: 761.
- [13] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, *et al.* Facile fabrication of acidified $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, **193**: 22.
- [14] LIU J, ZHANG T, WANG Z, *et al.* Enhancement of visible light photocatalytic activities via porous structure of $g-C_3N_4$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **405(3)**: 229.
- [15] HUANG W Z, XU Z D, LIU R, *et al.* Tungstenic acid induced assembly of hierarchical flower-like MoS_2 spheres. *Materials Research Bulletin* 2008, **43(10)**: 2799.
- [16] LIU Y J, LIU H X, *et al.* A Z-scheme mechanism of N-ZnO/ $g-C_3N_4$ for enhanced H_2 evolution and photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*, 2019, **466**: 133.
- [17] YUAN Y J, YE Z J, LU H W, *et al.* Constructing anatase TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets/layered MoS_2 two-dimensional nanojunctions for enhanced solar hydrogen generation. *ACS Catalysis*, 2016, **6(2)**: 532.
- [18] SUN L L, LI Y F, JIAO X D, *et al.* Fundamentals and challenges of ultrathin 2D photocatalysts in boosting CO_2 photoreduction. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49(18)**: 6592.
- [19] HOU Y D, LAURSEN A B, ZHANG J S, *et al.* Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52(13)**: 3621.
- [20] YANG J, SHI Q, ZHANG R, *et al.* $BiVO_4$ quantum tubes loaded on reduced graphene oxide aerogel as efficient photocatalyst for gaseous formaldehyde degradation. *Carbon*, 2018, **138**: 118.
- [21] TIAN S C, ZHANG X H, ZHANG Z H, *et al.* Capacitive deionization with $MoS_2/g-C_3N_4$ electrodes. *Desalination*, 2020, **479**: 114.
- [22] LIU S S, ZHANG X B, HAO S, *et al.* Preparation of MoS_2 nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*, 2012, **73**: 223.
- [23] LI X L, LI Y D, *et al.* Formation of MoS_2 inorganic fullerenes (IFs) by the reaction of MoO_3 nanobelts and S. *Chemistry-a European Journal*, 2003(9): 22.
- [24] ZHOU X S, LUO Z H, TAO P F, *et al.* Facile preparation and enhanced photocatalytic H_2 -production activity of $Cu(OH)_2$ nanospheres modified porous $g-C_3N_4$. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **143**: 1462.
- [25] YU J G, WANG S H, CHENG B, *et al.* Noble metal-free $Ni(OH)_2-g-C_3N_4$ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity. *Catalysis Science & Technology*, 2013, (3): 1782.
- [26] GUO B R, LIU B, LI C, *et al.* S-scheme $Ti_{0.7}Sn_{0.3}O_2/g-C_3N_4$ heterojunction composite for enhanced photocatalytic pollutants degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10(2)**: 107.
- [27] 崔晓莉. 半导体电极的平带电位. *化学通报*, 2017(80): 1160.
- [28] HUANG Z F, SONG J, WANG X, *et al.* Switching charge transfer of $C_3N_4/W_{18}O_{49}$ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2017, **40**: 308.
- [29] YU W, CHEN J, SHANG T, *et al.* Direct Z-scheme $g-C_3N_4/WO_3$ photocatalyst with atomically defined junction for H_2 production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **219**: 693.
- [30] YANG B, ZHAO J J, YANG W D, *et al.* A step-by-step synergistic stripping approach toward ultra-thin porous $g-C_3N_4$ nanosheets with high conduction band position for photocatalytic CO_2 reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **589(12)**: 179.
- [31] DONG F, ZHAO Z W, XIONG T, *et al.* In situ construction of $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(21)**: 11392.