

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.12.012

# pH 对水热合成红磷晶体及其光催化性能的影响

郭仓臣, 王云, 马玉花, 库尔班·买吐逊, 木尼热·艾尼娃, 朱恩权

(新疆师范大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

**摘要:**以商业红磷(C-RP)为原料, NaOH 溶液为调节剂, 采用水热法处理 C-RP 获得 HRP-pH<sub>x</sub> ( $x=5, 7, 9$ ) 光催化剂。选择罗丹明 B(RhB) 为降解对象考察 HRP-pH<sub>x</sub> 的光催化活性, 其中 HRP-pH7 展现出最高的光催化活性, 对 RhB 的降解速率常数为  $3.1 \times 10^{-2}$ , 是未调 pH 水热处理所得 HRP 的 2.8 倍。结果表明, 调节 pH 增强 RP 光催化活性的主要机理是均匀的结构和较小的粒径使得 HRP-pH7 比 HRP 具有更多的活性位点。循环光降解实验结果发现 HRP-pH7 循环降解 RhB 五次后的降解率仍大于 92%, 体现了较好的稳定性。捕获剂实验发现光降解中起主要作用的是光生空穴和超氧自由基。

**关键词:**光催化; 红磷; 水热合成; pH

**中图分类号:** O613.632

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-582X(2020)12-118-07

## Effects of pH on hydrothermal synthesis of red phosphorus crystals and their photocatalytic activity

GUO Cangchen, WANG Yun, MA Yuhua, KUERBAN · Maituxun, MUNIRE Ainiwaer, ZHU Enquan  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, P. R. China)

**Abstract:** With commercial red phosphorus (C-RP) as the raw material and NaOH as the regulator, the HRP-pH<sub>x</sub> ( $x=5, 7, 9$ ) photocatalyst was obtained by hydrothermal treatment. The photocatalytic activity of HRP-pH<sub>x</sub> was evaluated by photodegrading Rhodamine B (RhB), in which HRP-pH7 manifested the highest photocatalytic activity. Its rate constant for RhB was  $3.1 \times 10^{-2}$ , which was 2.8

**收稿日期:** 2020-06-09

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(52063028);新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2019D01B36, 2019D01A69);新疆师范大学电化学技术与应用工程研究中心(工程中心)招标课题(XJNUGCZX122017B04);自治区高校科研计划项目(XJEDU2018Y030);自治区“百名青年博士引进计划”天池博士项目(BS2017002);新疆维吾尔自治区“天山青年计划”优秀青年科技人才项目(2017Q027);新疆师范大学博士启动项目(XJNUBS1907)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52063028), Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (2019D01B36, 2019D01A69), Xinjiang Normal University Electrochemical Technology and Application of Engineering Research Center Tender Project (XJNUGCZX122017B04), Natural Science Youth Project in Universities and Colleges of the Autonomous Region (XJEDU2018Y030), Tianchi Doctoral Project of the “Hundred Young Doctors Introduction Program” of the Autonomous Region (BS2017002), and the Doctoral Startup Fund of Xinjiang Normal University (XJNUBS1907).

**作者简介:**郭仓臣(1995—),男,硕士研究生,主要从事光催化材料用于废水处理研究,(E-mail)1028642204@qq.com。

**通讯作者:**王云,女,博士研究生,讲师,主要从事环境污染物处理研究,(E-mail)26083289@qq.com。

times that of HRP. The series characterization results showed that the main reason for the RP photocatalytic activity enhanced by adjusting pH is that the uniform structure and the smaller particle size make HRP-pH7 have more active sites than HRP. The repeated experiments indicated that HRP-pH7 was a stable photocatalyst for degrading RhB (the degradation rate was over 92% for reusing the catalyst the fourth time). In active species trapping experiments it was found that the photogenerated holes and superoxide free radicals played a main role in degrading RhB.

**Keywords:** photocatalysis; red phosphorus; hydrothermal synthesis; pH

光催化技术通过利用太阳光将有毒有害的污染物直接分解成无毒或低毒的小分子,展现出无毒(或低毒)和广泛使用性,得到了高度重视<sup>[1-2]</sup>。光催化技术中,开发高效稳定的光催化剂是核心问题,已研制出的光催化剂主要有 TiO<sub>2</sub>、ZnO、ZnS、CdS 等多元化合物<sup>[3-4]</sup>。半导体光催化降解有机污染物的研究取得了长足的进步,但由于多元化合物自身的制备过程烦琐,成本较高,其实际应用受到极大的限制。近年来,以红磷(RP)为首的单质光催化剂引起了广泛关注,这类半导体的光催化活性并不亚于多元化合物,同时避免了上述缺点。RP 具有带隙窄(1.8 eV)、可见光(400~700 nm)吸收率较强、在常温常压条件下稳定性较好、无毒无气味等特点,在利用可见光光解水、提高太阳能的转化利用效率方面具有十分巨大的应用前景<sup>[5-7]</sup>。然而,商业红磷(C-RP)本身也存在着很大的局限性<sup>[8-10]</sup>: 1) 块状结构占主导地位,从而导致表面活性物质的种类少;晶体结构不同使光生载流子的分离和迁移能力有差异。2) 量子效率偏低。因带隙仅为 1.8 eV,光生载流子易复合,从而减弱了 RP 的光催化活性。3) 比表面积小。光催化活性位点少,很难吸附污染物和捕获太阳光子。

通过控制不同的反应条件来提高 C-RP 的光催化活性是最简单的一种方法。如 Qi 等<sup>[5]</sup>以 C-RP 为前驱体,通过水热处理和管式炉煅烧后获得的红磷的尺寸远小于 C-RP,且孔洞结构丰富,比表面积大,从而有效增大了 RP 的反应活性位点,通过对亚甲基蓝的吸附和光降解性能评价发现处理后的 RP 具有极强的吸附性能和光催化降解能力。Ren 等<sup>[11]</sup>用水热法结合超声法,制备了纳米尺寸的红磷光催化剂,实验条件考察结果发现水热 12 h,超声 2 h 得到的 RP 对罗丹明 B(RhB)和甲苯酚具有最佳的光降解性,机理探究发现光催化性能增强的原因是纳米尺寸的红磷比表面积增大导致其活性位点增多,光生载流子传到光催化剂表面的时间短,从而增强了光催化活性。Ansari 等<sup>[12]</sup>采用机械球磨方法处理 C-RP,实验发现研磨 36 h 所得的 RP 具有最好的光催化性能,其反应速率常数远大于 C-RP。表征结果发现球磨后 RP 粒径明显变小,且具有一定的结晶性。寻找简单、可控、经济的方法提高 C-RP 光催化活性是发展的趋势。基于上述分析,笔者以 C-RP 为原料,以 NaOH 溶液为调节剂,采用水热法处理 C-RP 获得 HRP-pH<sub>x</sub>( $x=5, 7, 9$ )光催化剂。采用 XRD、粒度分析仪等系列方法表征其晶型、晶粒、结构等。以 RhB 为模型污染物,研究 HRP-pH<sub>x</sub> 光催化剂的光降解能力,并探究其机理。

## 1 实验方法

### 1.1 HRP-pH<sub>x</sub> 的制备

以 C-RP 为原料、NaOH 溶液为调节剂,采用水热法制备 HRP-pH<sub>x</sub>,具体制备过程如下:将 0.6 g 的 C-RP 于 20 mL 蒸馏水中分散,磁力搅拌下用 NaOH 溶液调 pH(5, 7, 9)后装进水热反应釜里,在 200 °C 恒温反应 12 h。反应结束后离心,洗涤,于 80 °C 干燥 4 h,获得目标产物(标记为 HRP-pH5、HRP-pH7、HRP-pH9)。未调 pH 的 RP 用相同的方法进行处理,产物标记为 HRP。

### 1.2 HRP-pH<sub>x</sub> 表征

用 XRD(D8 Advance,德国 BRUKER)表征催化剂的晶体结构和物相组成;应用粒度分析仪(ZS90,英国 Malvern)测定催化剂的粒径;用场发射扫描电子显微镜(FESEM JSM-7610F,日本捷欧路)分析催化剂表面的微观形貌;利用比表面积与孔隙度分析仪(BET ASAP 2460,美国麦克)测试催化剂的比表面积和孔径分布;用电化学工作站(CHI 660D,上海辰华)选择三电极分析样品的电化学性质,制备的催化剂为工作电极,

Pt 电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,pH 4.8、0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液为电解液。

### 1.3 HRP-pH $x$ 催化剂光降解性能评价

以  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 溶液为降解对象,500 W 氙灯为光源,将  $50 \text{ mg}$  RP-pH $x$  光催化剂分散于  $200 \text{ mL}$  RhB 溶液中。首先在暗环境下吸附-脱附平衡,然后在可见光照射下反应一定时间,离心得上清液,取  $4 \text{ mL}$  于比色皿中,用紫外-可见分光光度计在  $554 \text{ nm}$  (RhB 的最大吸收波长)测定吸光度。按以下公式计算降解率  $\eta$ ,实验平行测定 3 次,结果取平均值。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为 RhB 的初始浓度, $C_t$ 为光照时间  $t$  后 RhB 的浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 表征

HRP 和 HRP-pH7 的 XRD 谱图见图 1(a)。 $15.1^\circ$  处的衍射角对应的是 RP 的(102)衍射晶面,与文献报道一致<sup>[13]</sup>,该表征证实 HRP 和 HRP-pH7 样品中仅有 RP,没有产生新的峰,表明在水热处理过程中红磷没有明显的变化,也没有引入其他杂质。但是可以看出随着 pH 增大峰强度和宽度先增大后减小,当 pH 为 7 时,所获得的催化剂(HRP-pH7)的峰最强最宽。这说明 pH 为 7 的环境下所得的 RP 结晶性更好,颗粒更小。粒径分析结果如图 1(b)所示,可以看出随着 pH 增大,催化剂的粒径先减小后增大,其中 RP-pH7 的粒径最小,说明中性环境所制备的 RP 具有更大的比表面积和更小的粒径,利于提高空穴与光生电子的扩散速率,能够大大提高光催化剂的催化活性<sup>[14]</sup>。

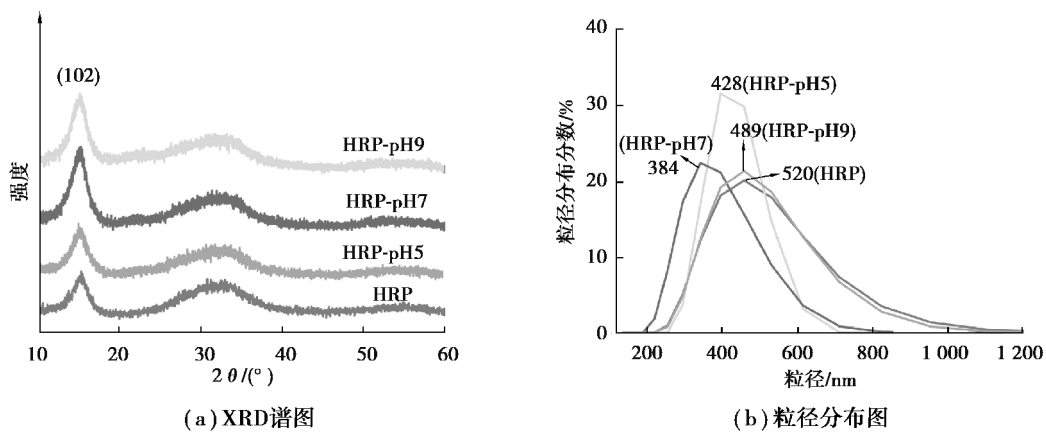


图 1 HRP、HRP-pH5、HRP-pH7 和 HRP-pH9 样品的 XRD 图和粒径分布图

Fig. 1 XRD patterns and particle size distribution of HRP, HRP-pH5, HRP-pH7 and HRP-pH9

图 2 为 HRP 和 HRP-pH7 催化剂的 SEM 图,不调 pH 水热处理后催化剂表面比较光滑,孔洞分布较为均一(图 2(a)和(b))。经调整 pH 后获得的催化剂表面粗糙,产生无序、不规则的小凹陷(图 2(c)),孔洞数目增多,大小不一,分布更为规整(图 2(d)),利于催化剂吸附富集一定量光降解污染物。BET 的结果发现 HRP 的孔径为  $37.0 \text{ nm}$ ,比表面积为  $13.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ;HRP-pH7 的孔径为  $44.2 \text{ nm}$ ,比表面积为  $14.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,调整 pH 为 7 所获得的催化剂的孔径和比表面积均增大。该结果说明调整 pH 为 7 所获的催化剂更利于吸附污染物和传输电子。在纳米材料形成和生长过程中溶液的环境起了关键的作用,以上表征结果表明在其它条件相同的情况下,红磷在纯水中结晶度低,表面较为平整光滑,说明红磷在纯水中各个方向上的生长速率相似;而用 NaOH 调整溶液 pH 为 7 的条件下所获得的红磷的结晶度高,(102)面强度增加,表明红磷在 pH 为 7 的环境中存在优势生长方向,HRP-pH7 表面粗糙,分布着大小不一的各种孔洞,便于污染物吸附以及光生电子和空穴传输。

HRP 和 HRP-pH7 催化剂的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)表征结果见图 3。HRP 和 HRP-pH7 催化剂对紫外和可见光均有较强的吸收,吸收波长至  $700 \text{ nm}$ ,吸收范围未见明显区别。与 HRP 相比,HRP-

pH7 对紫外光和可见光的吸收强度均增加了,表明调 pH 为 7 所获得的催化剂对光的利用率更高,使 HRP-pH7 表现出较高的光催化活性。HRP 和 HRP-pH7 的禁带宽度通过  $E_g = 1240/\lambda_0$  计算获得,其中  $E_g$  为禁带宽度, $\lambda_0$  为吸收延长线与横轴交点处的波长值。计算得出 HRP 和 HRP-pH7 样品的  $E_g$  值分别为 1.68 eV 和 1.75 eV。与 HRP 相比,HRP-pH7 的  $E_g$  值增大,结果说明调节 pH 为 7 水热使得催化剂的粒径变小,光吸收强度增强。

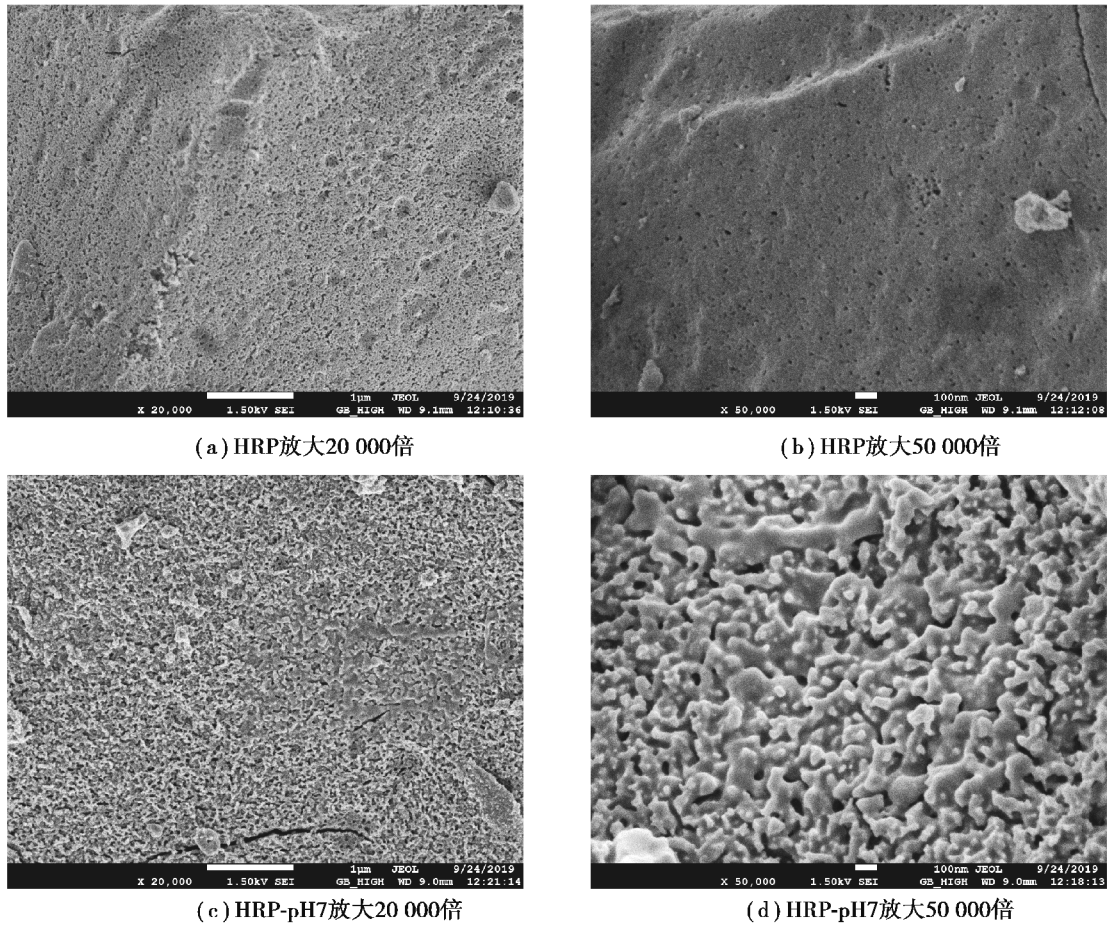


图 2 HRP 和 HRP-pH7 样品的电镜扫描图

Fig. 2 SEM images of HRP and HRP-pH7RP samples

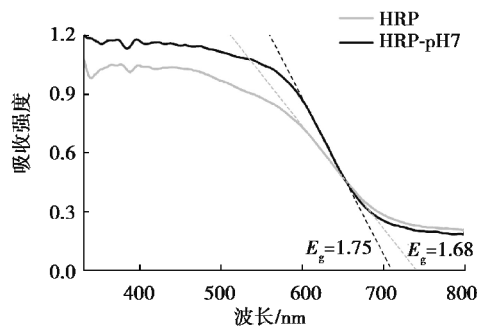


图 3 HRP 和 HRP-pH7 样品的 UV-vis DRS 图

Fig. 3 UV-vis DRS patterns of HRP and HRP-pH7RP sample

## 2.2 光催化活性和稳定性的评价

### 2.2.1 光催化性能

从图 4(a)可以看出,无光照条件下催化剂吸附 RhB 30 min 达到了吸附-脱附平衡。可见光照射后,RhB 在未添加催化剂的条件下并未发生明显的光解,说明 RhB 的稳定性较高。添加催化剂并光照条件下降解率随降解时间延长而增加,可见光照射 90 min 时,HRP、HRP-pH5、HRP-pH7 和 HRP-pH9 催化剂的降解率分别为 84%、91%、98.7% 和 92%。HRP-pH7 催化剂的降解率最大。反应动力学结果表明 HRP、HRP-pH5、HRP-pH7 和 HRP-pH9 光催化降解 RhB 的反应均符合伪一级模型:

$$\ln(C_t/C'_0) = -kt, \quad (2)$$

式中: $k$  为反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $C'_0$  是吸附-脱附平衡后 RhB 的浓度。

从图 4(b)可知,HRP-pH7 对 RhB 的  $k$  值是  $3.55 \times 10^{-2}$ , 是 HRP 的 2.1 倍。数据表明控制酸碱度为中性时所得的 RP 光催化剂比在酸性环境、碱性环境下所得 RP 的光降解性能好,即酸碱度为中性时所得的 RP 为最佳光催化剂。Wang 等<sup>[15]</sup>用红磷与  $\text{TiO}_2$  在  $700^\circ\text{C}$  高温复合,用 50 mg 复合物光降解 50 mL RhB(浓度 10 mg/L),90 min 后的降解率为 96%;本研究中通过调节 pH 为 7 水处理后得到 HRP-pH7,用 50 mg HRP-pH7 降解 200 mL RhB(浓度 10 mg/L),90 min 后达到更高的降解率 98.7%。红磷的着火点约  $240^\circ\text{C}$ ,高温会使红磷燃烧转化为白磷。所以从工艺角度考虑,本研究所提出的处理红磷的方法更安全。Ansari 等<sup>[12]</sup>通过球磨提高红磷的光催化活性,经过球磨 36 h 的红磷需要反应 360 min 才将 10 mg/L 的 RhB 降解完,活性也远低于本研究所得的 HRP-pH7。

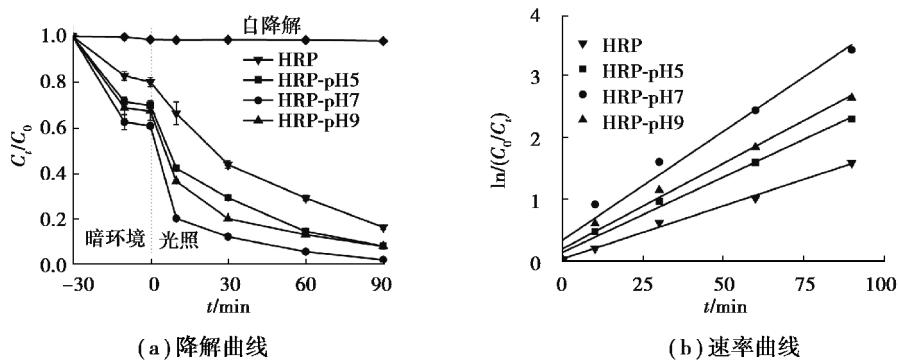


图 4 HRP、HRP-pH5、HRP-pH7 和 HRP-pH9 光降解 RhB 的降解曲线和速率曲线

Fig. 4 Photocatalytic degradation and reaction kinetics of RhB by HRP, HRP-pH5, HRP-pH7 and HRP-pH9.

### 2.2.2 稳定性

用光降解性能最佳的 RP-pH7 进行循环实验,实验结果如图 5,其中  $\eta$  为降解率,  $N$  为循环次数。RP-pH7 在 5 次循环实验之后其降解率仍然高于 92%,表明 RP-pH7 有较高的催化活性以及较好的稳定性。

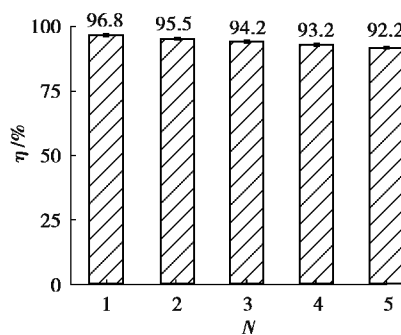


图 5 HRP-pH7 催化剂的循环实验

Fig. 5 The photocatalytic activity of HRP-pH7 in five circles of degradation experiments

### 2.3 光催化机理

在反复开/关照明测试中 HRP 和 HRP-pH7 的光电流曲线见图 6(a),图中  $I$  为电流, $t$  为时间。在光照条件下 HRP 和 HRP-pH7 电极均由于在催化剂表面生成的光生电荷而产生光电流响应信号,当光照结束,催化剂电极上的光电流快速消失,均表现出快速而重复的光电流响应,且 HRP-pH7 催化剂上的光电流值远大于 HRP(2.8 倍)。结果表明,与 HRP 相比,HRP-pH7 催化剂在光照下会产生更多的载流子,众所周知,载流子越多越利于光催化反应。

HRP 和 HRP-pH7 的阻抗曲线如图 6(b)所示,图中  $Z'$  为电导组件的总阻抗的实部, $[Z]''$  为虚部。与 HRP 工作电极相比,HRP-pH7 工作电极上的阻抗圆弧半径减小,说明其阻抗值小,光催化降解污染物的反应所需要克服的能垒小,因此在电极上更容易发生光催化反应,表明 HRP-pH7 催化剂光降解 RhB 的活性高于 HRP 的原因是反应所需要克服的能垒低了。

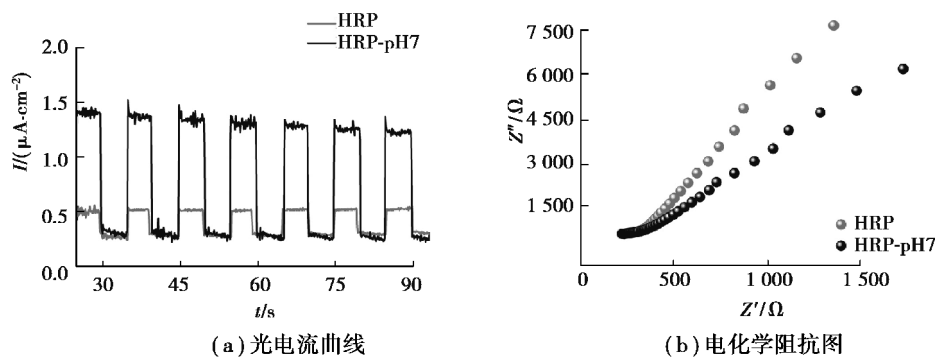


图 6 HRP 和 HRP-pH7 的光电流曲线和电化学阻抗图

Fig. 6 Photocurrent response and electrochemical impedance spectra of HRP and HRP-pH7

光生空穴( $h^+$ )、羟基自由基( $\cdot OH$ )和超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )等作为活性物在光降解有机污染物反应中起重要的作用<sup>[16-17]</sup>。为了确定本实验中哪些活性物中在 HRP-pH7 降解 RhB 的反应中起主要作用,我们选择了草酸铵(AO)、叔丁醇(TBA)和苯醌(BQ)分别作为  $h^+$ 、 $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  的捕获剂。捕获剂实验结果表明加入 TBA 后,HRP-pH7 对 RhB 的降解率几乎没变化,而加入 AO 和 BQ 后,HRP-pH7 对 RhB 的降解率明显降低(图 7)。由此可知, $h^+$  和  $\cdot O_2^-$  是 HRP-pH7 降解 RhB 过程中主要的活性物种。

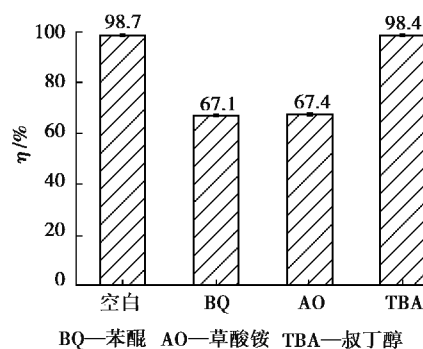


图 7 不同捕获剂对 HRP-pH7 降解 RhB 的影响

Fig. 7 Effects of different radical scavengers on the degradation efficiency of RhB by HRP-pH7

基于以上结果分析,提出了调节 pH 为 7 提高水热处理红磷光催化活性的潜在机制。相比于 HRP,在 pH 为 7 的环境下红磷出现优势生长方向,朝着(102)面生长,结晶度增加。同时,HRP-pH7 的表面变得更为粗糙,出现了各种大小不一、分布不均的孔洞,总比表面积和孔径均增大,利于污染物的吸附富集、光生电子和空穴的传输。可见光的辐照下,体系吸收光子,因红磷具有较窄的带隙,很容易被激发产生电子和空穴。HRP-pH7 催化剂的光吸收强、反应能垒小,使得催化剂更易降解污染物。

### 3 结 论

用 NaOH 溶液调制出酸、中、碱性环境下的 RP 溶液,采用水热合成法处理商业 RP 获得 HRP、HRP-pH5、HRP-pH7 和 HRP-pH9 光催化剂。表征结果显示 HRP-pH7 光催化剂的结晶度高、粒径更小。进一步光降解实验发现 HRP-pH7 的光催化性能最好,光降解速率是 HRP 的 2.1 倍。重复实验发现 HRP-pH7 循环降解 5 次后仍保持较高的光催化活性(对 RhB 的光降解率高于 92%)。机理探究表明,光催化活性提高的原因是调节 pH 为中性后,其活性物种增多,光生电子和空穴分离效率高。研究表明 HRP-pH7 是一种很有应用前景的光催化剂。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Z Z, Liang Y Q, Huang H L, et al. Stable and highly efficient photocatalysis with lead-free double-perovskite of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7263-7267.
- [2] Buzzetti L, Crisenza G E M, Melchiorre P. Mechanistic studies in photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(12): 3730-3747.
- [3] Yang J, Du J, Li X Y, et al. Highly hydrophilic  $\text{TiO}_2$  nanotubes network by alkaline hydrothermal method for photocatalysis degradation of methyl orange[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(4): 526.
- [4] Liu Y P, Shen S J, Zhang J T, et al.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{CdS}$  composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalysis activity[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 762-769.
- [5] Zhang G P, Chen D Y, Li N J, et al. Preparation of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanosheet-coated CdS nanorod heterostructures for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 164-174.
- [6] Wang F, Ng W K H, Yu J C, et al. Red phosphorus: an elemental photocatalyst for hydrogen formation from water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111/112: 409-414.
- [7] Ceppatelli M, Bini R, Caporali M, et al. High-pressure chemistry of red phosphorus and water under near-UV irradiation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(8): 2313-2317.
- [8] Li W B, Yue J G, Hua F X, et al. Enhanced visible light photocatalytic property of red phosphorus via surface roughening[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 13-19.
- [9] Shen Z R, Sun S T, Wang W J, et al. A black-red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3285-3288.
- [10] Shi Z S, Dong X F, Dang H F. Facile fabrication of novel red phosphorus-CdS composite photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(14): 5908-5915.
- [11] Ren Z P, Li D H, Xue Q, et al. Facile fabrication nano-sized red phosphorus with enhanced photocatalytic activity by hydrothermal and ultrasonic method[J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 115-120.
- [12] Ansari S A, Ansari M S, Cho M H. Metal free earth abundant elemental red phosphorus: a new class of visible light photocatalyst and photoelectrode materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(5): 3921-3928.
- [13] Wu Y, Liu Z, Zhong X W, et al. Amorphous red phosphorus embedded in sandwiched porous carbon enabling superior sodium storage performances[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1703472.
- [14] Ma Y H, Wang J J, Xu S M, et al.  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{sodium alginate-reduced graphene oxide aerogel beads}$  for efficient visible light driven photocatalysis[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 155-164.
- [15] Wang J, Zhang D K, Deng J K, et al. Fabrication of phosphorus nanostructures/ $\text{TiO}_2$  composite photocatalyst with enhancing photodegradation and hydrogen production from water under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 516: 215-223.
- [16] Che H N, Liu C B, Hu W, et al. NGQD active sites as effective collectors of charge carriers for improving the photocatalytic performance of Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunctions[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(2): 622-631.
- [17] Jiang Z F, Jiang D L, Yan Z X, et al. A new visible light active multifunctional ternary composite based on  $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  nanocrystals heterojunction decorated porous graphitic carbon nitride for photocatalytic treatment of hazardous pollutant and  $\text{H}_2$  evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170/171: 195-205.