

# XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

## Descomposición fotocatalítica del $H_2O$ empleando semiconductores mixtos $Bi_2S_3/TiO_2$

C.G.Mendoza.<sup>1,\*</sup> R. López<sup>1,2</sup>, Agileo Hernández Gordillo<sup>3</sup> R. Gómez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, grupo Ecocatal.  
San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México D.F.

<sup>2</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

<sup>3</sup>Depto de Biociencias e Ingeniería, CIIEMAD-Instituto Politécnico Nacional, Barrio la Laguna Ticomán C.P. 07340, México, D.F,

\*Tel: 58044669, mail: cinthiagame@hotmail.com.

### RESUMEN

El hidrógeno probablemente se convertirá en una fuente de energía cada vez más utilizada debido a que es amigable con el medio ambiente. La generación de hidrógeno por medio de la descomposición del  $H_2O$  utilizando fotocatalizadores semiconductores ha atraído considerablemente la atención en varios centros de investigación. Entre los catalizadores (o materiales) más utilizados están los modificados con metales nobles (Pt, Rh) como dopantes, sin embargo su actividad es relativamente moderada, bajo irradiación ultravioleta aunado a que los metales nobles son demasiado caros. Por lo tanto, se deben desarrollar nuevos fotocatalizadores de bajo costo y más activos bajo irradiación de menor energía. En los últimos años, la investigación de sulfuros metálicos ha pasado de su síntesis a aplicaciones ya que pueden ser utilizados, por ejemplo, en reacciones fotocatalítica debido a que su energía de banda prohibida favorece las reacciones con menor energía.

En el presente trabajo se sintetizaron partículas de  $Bi_2S_3$  por el método de precipitación, utilizando  $CS_2$  como fuente de azufre y como soporte  $TiO_2$  en una relación al 10% en peso de  $Bi_2S_3$ . La optimización de los materiales sintetizados,  $Bi_2S_3/TiO_2$ , a través de distintas técnicas de caracterización da como resultado una alta activada en producción de  $H_2$  demostrando un requerimiento de menor energía para fotodisociar la molécula de agua, los resultados son presentados y discutidos.

## **1. Introducción**

A raíz de la publicación del estudio de Fujishima y Honda, se observó la división del agua a partir de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación de luz ultravioleta [1], la división fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$ , que es un combustible renovable, de combustión limpia y es amigable con el medio ambiente, es considerado como una fuente de energía del futuro, ha sido considerado como una solución significativa para resolver la alta demanda de energía y podría resolver en gran medida problemas ambientales. [2-4]. Investigaciones anteriores sobre la división fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}$  se ha centrado en el desarrollo de semiconductores [5-7]. Actualmente se conocen bastantes fotocatalizadores basados en semiconductores, se cree que el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más prometedor por su alta fotorreactividad, su estabilidad a largo plazo y el bajo costo que posee. Como resultado, se han publicado diferentes informes relativos a la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  [8-10]. Sin embargo, la descomposición fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}$  por el solo hecho de usar como fotocatalizador al  $\text{TiO}_2$  es ineficaz. Para mejorar la eficacia fotocatalítica, una de las estrategias es desarrollar co-catalizadores fotocatalizadores modificados [11], como lo son metales nobles (Pt [12-15], Pd [16], Ru [17,18], y Rh [19,20]), óxidos de metales de transición (NiO [21,22]) y sulfuros metálicos ( $\text{MoS}_2$  [23,24]). Los co-catalizadores soportados en fotocatalizadores semiconductores desempeñan un papel importante en la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Por lo tanto, la carga adecuada del co-catalizador puede mejorar en gran medida la actividad de los fotocatalizadores. En estudios reportados hasta ahora, se han empleado co-catalizadores como lo son metales nobles o sus óxidos, pero resultan poco accesibles debido a su costo [25]. Aunque se ha demostrado que los sulfuros metálicos tienen una alta actividad en  $\text{H}_2$  en reacciones involucradas de catálisis heterogénea, el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es un catalizador barato y en este trabajo se ha utilizado como co-catalizador en la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$ . En el presente trabajo se sintetizaron  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y se investigó su aplicación como fotocatalizador para la producción de  $\text{H}_2$ , usando una solución de metanol- $\text{H}_2\text{O}$  1:1 con una lámpara UV (254 nm, 2.2W).

## **2. Sección Experimental**

### **2.1. Preparación de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$**

La Síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se preparó usando el método de precipitación. Se preparó una mezcla de ( $\text{CS}_2$  99% Aldrich) y nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, Aldrich) que se usaron como precursores de azufre y nitrato respectivamente. 1 mol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disolvió en etilendiamina y  $\text{H}_2\text{O}$ , se añadieron lentamente 3 moles de  $\text{CS}_2$  a la solución, se agitó homogéneamente durante 0.30 h. La solución resultante se sometió a un tratamiento térmico con una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 2 h. El material se recupera por filtración, el precipitado resultante se lavó con agua destilada y etanol después se secó a  $90^\circ\text{C}$  durante 1 h. El sulfuro de bismuto sintetizado se añadió a una solución de etanol que contiene  $\text{TiO}_2$  con una relación 10% en peso, la mezcla fue puesta en un sonicador por un periodo de 1h. El material resultante se filtró y se lavó con agua y etanol, se secó a

una temperatura de 90 ° C durante 1 h. Tanto el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como el  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  fueron utilizados como un fotocatalizador para la producción de hidrógeno.

## **2.2 Actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$**

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un fotorreactor de vidrio de 200 mL con una solución metanol- $\text{H}_2\text{O}$  1:1 en volumen y 100 mg de cada catalizador respectivamente. La suspensión se mantuvo bajo agitación constante y es irradiada con una lámpara UV (254 nm, 2.2W) tipo pluma de Hg de alta presión, todo el sistema se mantiene sellado a temperatura ambiente, la cantidad de  $\text{H}_2$  obtenido es monitoreado por CG, (TCD, columna Shincarbon, 2m/1mm I.D. 25mm O.D.).

## **2.3 Caracterización de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$**

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  un cristal monocromador de grafito con un paso  $2\theta$  de 0.02 ° s<sup>-1</sup>. Las propiedades texturales de los sólidos se analizaron por  $\text{N}_2$  isotermas de adsorción-desorción utilizando un equipo de Quantachrome Autosorb-3B. Las muestras se desgasificaron 200 °C durante 12 h antes del análisis. Las áreas de superficie específicas se calcularon utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para la determinación de la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) se obtuvieron mediciones de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro Cary 100 con una esfera de integración, usando el método de Kubelka-Munk.

## **3. Resultados y discusión**

### **3.1. Caracterización de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$**

La figura 1 muestra los patrones de XRD de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Se puede observar en el difractograma que el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizado por precipitación cristaliza en una estructura ortorrómbica estándar, el patrón de XRD muestra sus principales picos 25.5, 29.5, 32.5 39.5 y 45.5 grados que son asignados a sus respectivos planos ( $d_{130}$ ), ( $d_{211}$ ), ( $d_{221}$ ), ( $d_{141}$ ) y ( $d_{002}$ ), que son planos característicos del sulfuro de bismuto, número de tarjeta (JCPDS 17-320).

Figura 2. Exhibe los espectros UV visible de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ . La absorción de  $\text{Ti}^{4+}$  aparece aproximadamente 360 nm de  $\text{TiO}_2$  puro. En los espectros de los compuesto  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ , las bandas de absorción fueron similares a la de  $\text{TiO}_2$  puro. En consecuencia, los materiales con una energía de banda prohibida amplia pueden ser fácilmente prorrogados para su utilización en la luz visible, mientras que una brecha de banda más

pequeña podría reducir la fotoactividad por el aumento en la recombinación entre los electrones y huecos. Los máximos de absorción en el  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  están ligeramente desplazados a una longitud de onda más corta en comparación con los de  $\text{TiO}_2$  puro. En la Figura 3 se muestran los espectros estimados mediante el método de Kubelka–Munk, la tabla 1 muestra los valores de energía de banda prohibida de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ .

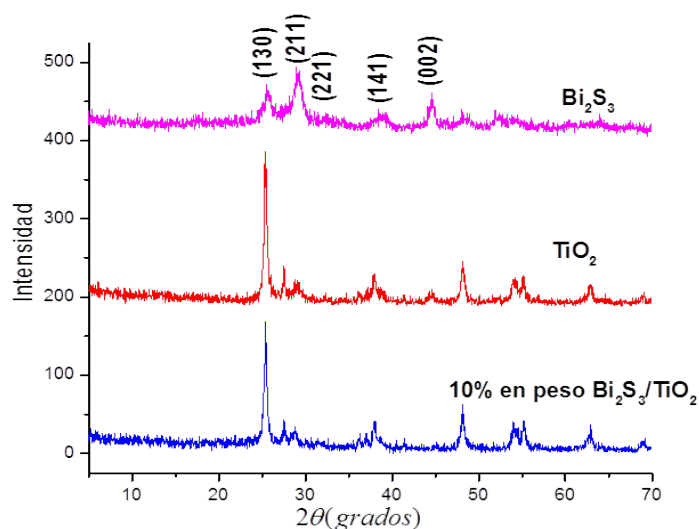


Figura 1. Patrones de XRD de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , materiales sintetizados por el método de precipitación

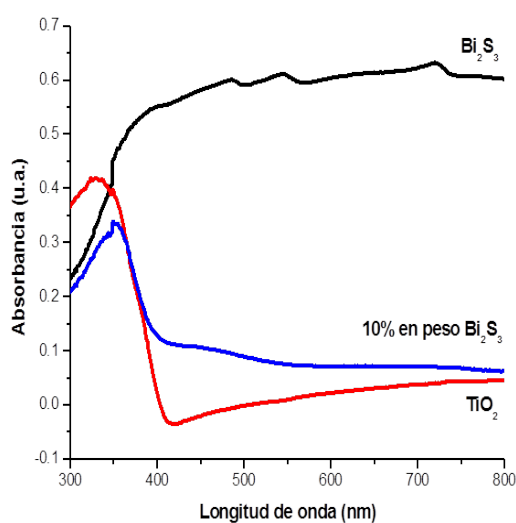


Figura 2. Cálculo de la energía de banda prohibida  $E_g$ .

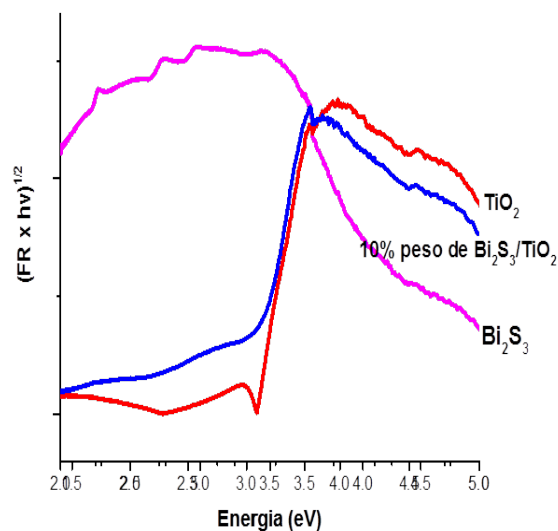


Figura 3. Gráfica de Kubelka-Mun

Tabla 1. Energía de banda prohibida

Muestra	Eg (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.149
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.28
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.223

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 4, de acuerdo con la clasificación IUPAC, los materiales sintetizados presentan las isothermas de tipo IV el cual es característico de materiales mesoporosos. Los loops de histéresis muestran que los sólidos tienen poros hendidura (slit-pores) sin forma y tamaño definidos. El resultado del área superficial específica se muestra en la Figura 8, el volumen de poro y distribución de tamaño de poro se resumen en la tabla 2. El catalizador que contiene 10% en peso Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> tiene una mayor área y como lo muestran los resultados en la actividad catalítica este material muestra una mayor eficiencia para producir H<sub>2</sub>.

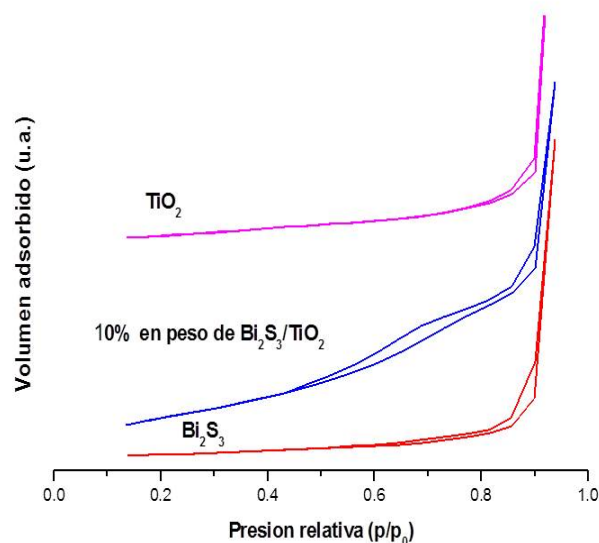


Figura 4. Isothermas adsorción-desorción; TiO<sub>2</sub>, 10% en peso Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>S

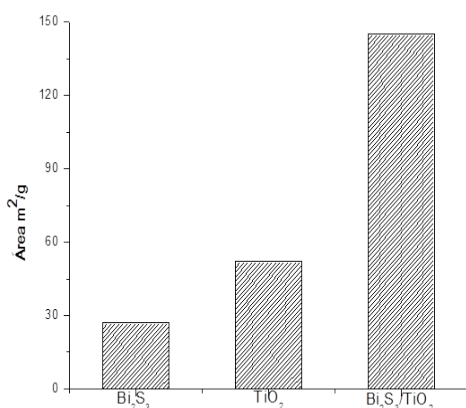


Tabla 2. Propiedades texturales

Muestra	VOL. DE PORO (cm <sup>3</sup> /g)	TAMAÑO DE PORO (Å)
TiO <sub>2</sub>	0.0256	112
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.0129	120
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.07038	144

Figura 5. Comparación de áreas de los materiales por el método de BET

La Figura 6 resume la evolución de H<sub>2</sub> a partir de metanol-agua 1:1 usando como catalizador Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, se observa que hay una cantidad considerable de H<sub>2</sub> producida con el material que contiene 10% en peso Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> durante 8h, produciendo 180 micromoles de H<sub>2</sub>, el Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tiene una banda prohibida pequeña, que permite una mejor absorción de radiación, los electrones se excitan de la banda de valencia a la banda de conducción, a continuación los electrones se mueven a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, y por lo tanto la recombinación entre electrón y hueco en el Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es retardado en su superficie aumentando la actividad fotocatalítica.

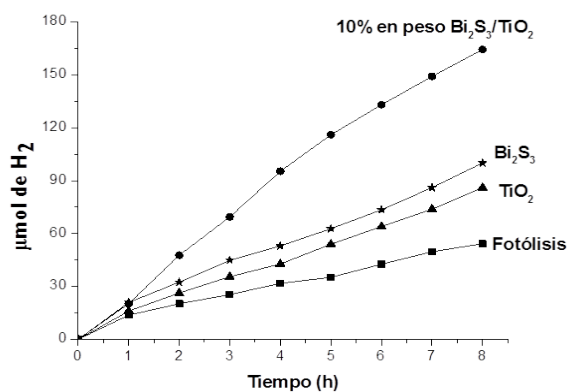


Figura 6. Producción de H<sub>2</sub> a partir de metanol/agua en función del tiempo de reacción, usando los materiales, (a)Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, (b) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (c) TiO<sub>2</sub> y usando como referencia la (d) fotólisis.

#### **4. Conclusiones**

El sulfuro de bismuto se sintetizó por el método de precipitación usando di-sulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) como precursor de azufre, y fue soportado en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), con la finalidad de evaluar su eficiencia. Se determinó que estos materiales son del tipo mesoporo con un área superficial específica mayor para el catalizador 10% en peso  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ . Se observó en el espectro de UV-Vis de reflectancia difusa la energía de banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  puro y el que contenía 10% en peso  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  es aproximadamente 3.149 y 3.223 eV, el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  reporto una energía de banda prohibida de 1.20 eV es decir con el soporte de  $\text{TiO}_2$  aumento la energía de banda prohibida. En base a estas propiedades espectroscópicas observamos que con el material que contiene 10% en peso  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  se obtiene una cantidad significativa de  $\text{H}_2$ , alrededor de 200 micromoles a las 8 h de reacción.

#### **5. Agradecimientos**

A CONACYT por la beca de apoyo (269188) otorgada.

#### **6. Referencias**

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972, 238:37.
- [2] Wang QZ, An N, Chen W, Wang RF, Yuan J, Lei ZQ, et al. Photocatalytic water splitting into hydrogen and research on synergistic of Bi/Sm with solid solution of Bi-Sm-V photocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37(17):12886-92.
- [3] Khan SUM, Al-shahry M, Ingler WB. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science* 2002,297:2243-5.
- [4] Zhang XY, Sun YJ, Cui XL, Jiang ZY. Carbon-incorporated TiO<sub>2</sub> microspheres: facile flame assisted hydrolysis of tetrabutyl orthotitanate and photocatalytic hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012,37(2):1356-65.
- [5] Yan HJ, Yang JH, Ma GJ, Wu GP, Zong X, Lei ZB, et al. Visiblelight- driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst. *J Catal* 2009,266(2):165-8.
- [6] Wang QZ, An N, Mu RJ, Liu H, Yuan J, Shi JW, et al. Photocatalytic water splitting by band-gap engineering of solid solution  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$  and  $\text{Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{VO}_4$  (M  $\frac{1}{4}$  La, Sm, Nd, Gd, Eu, Y). *J Alloy Compd* 2012,522(5):19-24.
- [7] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009,38(1):253-78.
- [8] Tan SJ, Feng H, Ji YF, Wang Y, Zhao J, Zhao A, et al. Observation of photocatalytic dissociation of water on terminal Ti sites of  $\text{TiO}_2$  (110)-1  $\times$  1 Surface. *J Am Chem Soc* 2012, 134(24):9978-85.
- [9] Guo Q, Xu CB, Ren ZF, Yang WS, Ma ZB, Dai DX, et al. Stepwise photocatalytic dissociation of methanol and water on  $\text{TiO}_2$  (110). *J Am Chem Soc* 2012, 134(32):13366-73.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno  
Aguascalientes, México, 2013**

- [10] Tang JW, Durrant JR, Klug DR. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J Am Chem Soc* 2008, 130(42):13885-91.
- [11] Yu HG, Liu R, Wang XF, Wang P, Yu JG. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles by Ag<sub>2</sub>O cocatalyst. *Appl Catal B-Environ* 2012, 111e112(2):326-33.
- [12] Kandiela TA, Dillert R, Robbenb L, Bahnemann DW. Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions. *Catal Today* 2011, 161(1):196-201.
- [13] Yu JG, Qi LF, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets. *J Phys Chem C* 2010, 114(30):13118-25.
- [14] Sreethawong T, Junbua C, Chavadej S. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalyst. *J Power Sources* 2009, 190(2):513-24.
- [15] Liu H, Yuan J, Shangguan WF. Photochemical reduction and oxidation of water including sacrificial reagents and Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Energy Fuels* 2006, 20(6):2289-92.
- [16] Sreethawong T, Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Catal Commun* 2005, 6(10):661-8.
- [17] Navarro RM, del Valle F, Fierro JLG. Photocatalytic hydrogen evolution from CdSeZnOeCdO systems under visible light irradiation: effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2008, 33(16):4265e73.
- [18] Hara M, Nunoshige J, Takata T, Kondo JN, Domen K. Unusual enhancement of H<sub>2</sub> evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation. *Chem Commun* 2003, 24:3000-1.
- [19] Yang YZ, Chang CH, Idriss H. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO<sub>2</sub> catalysts (M ¼ Pd, Pt or Rh). *Appl Catal B-Environ* 2006, 67(3e4):217-22.
- [20] Pal B, Torimoto T, Okazaki K, Ohtani B. Photocatalytic syntheses of azoxybenzene by visible light irradiation of silica-coated cadmium sulfide nanocomposites. *Chem Commun* 2007, 5:483-5.
- [21] Jeong H, Kim T, Kim D, Kim K. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: effect of preparation method. *Int J Hydrogen Energy* 2006, 31(9):1142e6.
- [22] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J Am Chem Soc* 2008, 130(42):13885-91.
- [23] Zong X, Yan HJ, Wu GP, Ma GJ, Wen FY, Wang L, et al. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS by loading MoS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc* 2003, 125(10):3082-9.
- [24] Zong X, Wu GP, Yan HJ, Ma GJ, Shi JY, Wen FY, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on MoS<sub>2</sub>/CdS catalysts under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2010, 114(4):1963-8.



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno  
Aguascalientes, México, 2013**

- [25] Zong X, Han JF, Ma GJ, Yan HJ, Wu GP, Li C. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS loaded with WS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2011,115(24):12202-8.
- [26] Zong X, Yan HJ, Wu GP, Ma GJ, Wen FY, Wang L, et al. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS by loading MoS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc* 2008,130(23):7176-7.
- [27] Zhang J, Yu JG, Zhang Y, Li Q, Gong JR. Visible light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer. *Nano Lett* 2011,11(11):4774-9.
- [28] Yao WF, Huang CP, Muradova Z, T-Raissi A. A novel PdeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor. *Int J Hydrogen Energy* 2011,36(8):4710-5.
- [29] Li YX, Chen G, Wang Q, Wang X, Zhou AK, Shen ZY. Hierarchical ZnSeIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>eCuS nanospheres with nanoporous structure: facile synthesis, growth mechanism, and excellent photocatalytic activity. *Adv Funct Mater* 2010, 20(19):3390-8.
- [30] Kim J, Kang M. High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> composites system. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37(10):8249-56.
- [31] Zhang YW, Tian JQ, Li HY, Wang L, Qin XY, Asiri AM, et al. Biomolecule-assisted, environmentally friendly, one-pot synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. *Langmuir* 2012, 28(35):12893-900