

# 光催化剂在可见光领域拓展方式研究进展

周铭杰, 孟凡明\*

安徽大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年11月22日; 录用日期: 2023年1月9日; 发布日期: 2023年1月17日

## 摘要

光催化技术自诞生以来就备受科研工作者的关注, 其被认为是缓解能源紧缺和降解污染物的有效途径。然而, 传统光催化材料的光响应范围较窄, 在实际场合应用受限。因此, 拓展光催化材料的光响应范围显得尤为重要, 其中, 具有可见光光响应的光催化材料的研究具有很高的实用价值。本文将粗略地介绍光催化的原理和一些可见光光催化剂的合成方法。

## 关键词

光催化, 光催化原理, 可见光催化剂

# Research Progress on the Expansion of Photocatalysts in the Field of Visible Light

Mingjie Zhou, Fanming Meng\*

School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2022; accepted: Jan. 9<sup>th</sup>, 2023; published: Jan. 17<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Since its birth, photocatalytic technology has attracted the attention of scientific researchers, and it is considered to be an effective way to alleviate energy shortage and degrade pollutants. However, the light response range of traditional photocatalytic materials is narrow, and their application is limited in practical occasions. Therefore, it is particularly important to expand the photo-response range of photocatalytic materials, among which the research of photocatalytic materials with visible light response has high practical value. This article will briefly introduce the principle of photocatalysis and some synthesis methods of visible photocatalysts.

\*通讯作者。

## Keywords

Photocatalysis, Principle of Photocatalysis, Visible Photocatalyst

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着化石燃料的消耗, 能源的紧缺和其带来的污染已经成了人们不得不关注的问题, 这促使着我们寻找更加绿色、清洁、可持续的能源。于是我们将目光投向了光能, 光能的清洁和可再生使得它完美地契合了我们的需求, 在缓解能源问题的同时不会产生过多的环境污染。因此, 如何高效地利用光能成为了人们迫切关注的问题。

光催化技术自 1970 年诞生以来, 因其绿色、可持续发展的特点备受关注, 在开发可再生能源、光催化固氮、降解污染物、抑制细菌等领域都具有明显优势[1]。如  $\text{TiO}_2$  就因其高稳定性和光催化活性等优点被广泛应用于水质净化、光电转换和光催化制氢等领域[2]。在光照条件下, 通过半导体的催化作用, 有机物可以有效地被降解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。相比于传统催化技术, 其竞争优势主要在于操作简单, 环境友好。光催化剂包括氧化物、硫化物半导体等[3]多种材料, 但在研究过程中发现, 光催化剂的能量转换效率低, 从而限制了光催化剂的应用领域。因此, 寻找新型高效率的光催化剂是该领域研究的重中之重。

## 2. 光催化

### 2.1. 光催化原理

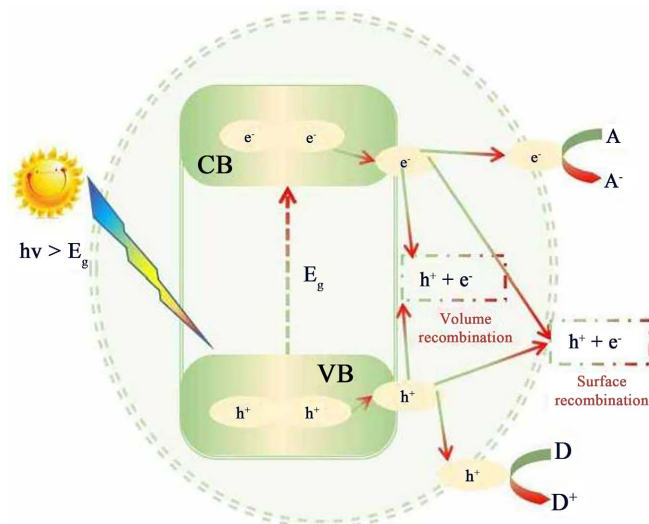
通过半导体能带理论我们可以很清晰地阐述光催化的原理, 如图 1 [4], 如果在光照条件下, 半导体禁带宽度低于入射光所携带的能量, 会使半导体中的价带电子被激发到导带, 并且在原位形成与之对应的空穴, 从而形成电子 - 空穴对。在内电场的作用下, 电子 - 空穴对会迁移至材料表面, 大量的电子和空穴积聚在材料表面, 与目标物发生氧化还原反应。由此原理我们不难发现, 半导体产生的载流子在材料中的分离运输及材料本身的形貌均会在光催化的过程中产生一定的影响, 但价带电子的光激发才是光催化技术的关键所在。过往大量研究表明, 通过对半导体采取掺杂、敏化、复合等方式可以使宽隙半导体实现在可见光条件下的光激发[5]。

### 2.2. 光催化材料制备

光催化材料的合成方法繁多, 基于不同方法合成的材料结构和性能也各有不同。目前常用的制备方法[6]如下表 1 所示。

### 2.3. 光催化应用

光催化技术的主要应用领域为可再生能源的生产和污染物的降解。如图 2 所示, 光催化技术可以实现从太阳能到氢能的光转换, 其低成本和高光能利用率使得这一领域的研究越来越受到各国的关注。光催化制氢对光催化剂的要求主要有如下三点: 1) 能带间隙适当; 2) 导带电位高于氢电极电位; 3) 在光照下稳定性较好[20]。2011 年, 邹志刚通过掺杂和表面修饰获得  $\text{BiVO}_4$  光催化薄膜材料的太阳能转换为



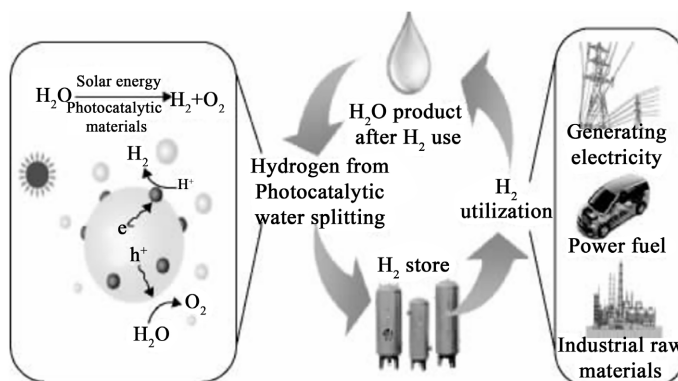
**Figure 1.** Schematic diagram of the principle of photocatalysis  
**图 1.** 光催化原理示意图

**Table 1.** Comparative analysis of common preparation methods of photocatalysts [7]

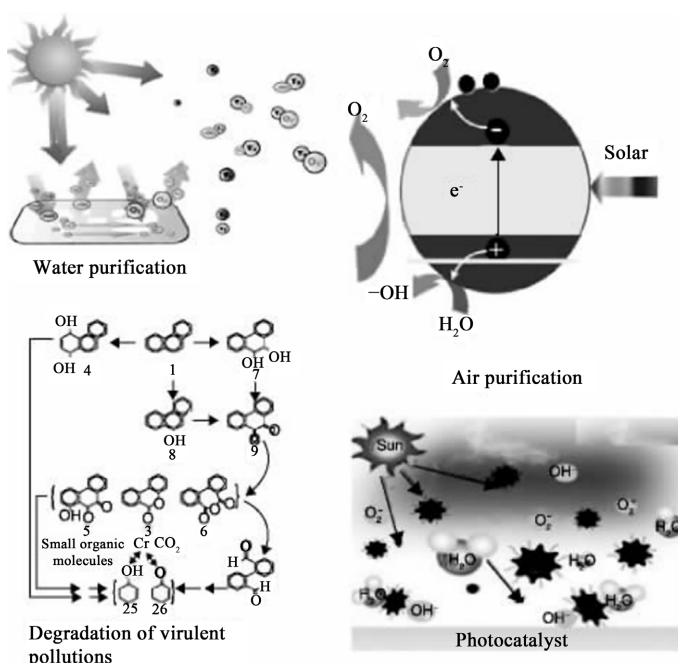
**表 1.** 光催化剂常用制备方法比较分析[7]

制备方法	特点	参考文献
固相合成法	可分为高温煅烧法和低温机械研磨法, 操作简单, 反应时间较短, 无须消耗有机溶剂, 降低反应成本, 不会产生二次污染, 可制备具有缺陷的材料, 能够实现工业大规模应用; 难以调节光催化剂的微观结构或形态, 产品易发生团聚	[8] [9]
水热法/溶剂热法	设备简单, 成本低廉, 产物形貌、粒径与化学计量比易控制, 具有较高的结晶度和纯度, 分散性好。反应时间较长、需要高温高压条件、生产率低且具有批次特性、对反应设备要求较高	[10] [11] [12]
超声合成法	利用超声波发生器的高频振动, 反应简单快速、绿色高效、条件温和, 产物纯度高、粒径易于调控且分布均匀	[13]
溶胶凝胶法	产物纯度高、粒度分散均匀、尺寸形貌可实现灵活控制; 反应周期较长, 反应原料需要使用有机物, 成本较高, 可能产生有毒物质造成污染, 产物易发生团聚	[14]
沉淀法	反应条件温和, 在常温或水浴条件下即可进行, 产物纯度高, 可实现大规模制备, 但形貌较难控制且团聚现象较严重	[15]
燃烧法	工艺简单, 反应迅速, 反应的进行依赖自身放热反应, 无须外界能量供应, 产物形貌可控且粒度均匀, 能实现大规模批量制备	[16]
微乳液法	可分为水包油和油包水两种类型, 产物分散性好, 能够有效避免团聚, 粒度均匀、形貌及粒径可控, 适用于纳米颗粒的制备; 反应过程需要大量有机溶剂和表面活性剂参与, 成本较高, 同时产物易携带有机残留物, 规模化生产难度大	[17]
微波辅助法	加热迅速, 显著缩短反应时间, 降低能量成本、绿色无污染, 能够形成结晶度较高的均质产物; 无法实现工业化的规模制备	[18] [19]

氢能的效率可达 4.1% [6]。如图 3 所示, 光催化降解污染物的功能也得到了充分的利用。如温福山团队[21]通过二硫化钼的形貌调控研究其对罗丹明的降解能力。现如今, 光催化技术的应用领域主要集中在净化空气和污水方面。可以预见, 光催化技术未来将会成为一项重要的高新环境净化技术[22]。



**Figure 2.** Energy utilization of photocatalytic technology  
**图 2.** 光催化技术能源利用途径



**Figure 3.** Under the action of light, a variety of strong oxidizing free radicals are produced, and free radicals can degrade a variety of pollutants to achieve water purification and air purification

**图 3.** 光作用下产生多种强氧化性自由基, 自由基可以降解多种污染物, 实现水净化、空气净化

### 3. 可见光光催化

传统的光催化材料的本征带隙较宽, 电子激发所需能量较高, 仅能吸收频率较高的紫外光, 限制了光催化的应用领域, 且光生电子和空穴容易复合, 降低了光催化活性[23], 这会使可见光和红外光这种长波长的光能被白白浪费。为此我们需要对传统光催化剂进行改性[24], 目前常用的改进方法有掺杂、固溶体、敏化、等离子体光催化等。

#### 3.1. 掺杂

对于光催化材料带隙较宽的问题, 我们可以通过减小能带间隙来拓展光催化材料的光响应范围。掺

杂后会使得材料形成氧空穴和杂质能级, 能带间隙随之减小, 电子激发所需的光子能量也会降低, 从而使光催化材料的性能得到提高[25]。掺杂主要分为金属掺杂和非金属掺杂。

#### 1) 金属掺杂

近年来, 因其丰富的反应活性位点, 结构可调性强和比表面积大, 金属掺杂成为光催化剂光响应范围拓展的研究热点[26]。Teruhisa 通过在  $\text{TiO}_2$  中掺入  $\text{Ru}^{3+}$  [27],  $\text{Ru}^{3+}$  替代了  $\text{TiO}_2$  中的  $\text{Ti}^{4+}$  离子, 引入了杂质能级, 从而有效拓展了  $\text{TiO}_2$  的光响应范围。但由于金属掺杂会使体系的整体还原能力受到影响, 同时金属原子难以掺入半导体材料使其具有低浓度的特点, 以及金属原子易复合载流子等特征综合使得金属掺杂的光催化活性不理想。

#### 2) 非金属掺杂

自 Asahi 等人发现氮掺杂对  $\text{TiO}_2$  光催化材料的改性作用以来, 非金属掺杂对光催化材料性能的影响迅速成为研究热点。Yu H F 等[27]发现 P 掺杂的  $\text{TiO}_2$  具有很强的光催化能力。而王鑫等人以膨胀珍珠岩为载体, 以溶胶-凝胶法制备的硼、氮共掺杂漂浮型  $\text{TiO}_2$  对油污的降解效率获得了大大的提升[28]。在 N 的高浓度掺杂  $\text{TiO}_2$  这一实验中, 大量实验数据与分析表明, N 与 Ti 的连接方式对光催化材料的性能起到了非常关键的作用, N 以 Ti-N-Ti 链方式掺杂是改善光催化材料性能的有效方法。传统的原子掺杂方式使得杂质耦合十分弱, 这种掺杂方式只能在带隙中掺入杂质态, 这是导致传统掺杂量子效率低下的主要原因[29]。而 Ti-N-Ti 链掺杂可以使材料的价带上移, 这使得  $\text{TiO}_2$  的带隙相较于传统材料有了明显减小, 同时这种掺杂可以明显增强光催化材料的氧化还原能力。如 Ismail 等[20]制备的 C/N-二氧化钛光催化剂效率相比传统掺杂得到了明显的提升。

### 3.2. 固溶体

降低导带和提升价带也是减小半导体材料带隙行之有效的方式。而多种半导体材料复合形成的固溶体则可以有效调控半导体的能带间隙, 从而增强光催化剂的活性, 拓展其光响应范围。基于此特性, 近年来由固溶体半导体组成的光催化剂材料得到了飞速发展。如 Zhang 等[30]人通过化学沉淀法制备得到的  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  复合光催化剂, 与单一材料相比, 明显增强了光催化活性。Lan 等[31]通过暴露高能晶面{001}面的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米片上复合了无定型的锰氧化物使其降解苯活性提高了 99 倍。另外, 通过引入 Cu 元素与 ZnS 复合形成的固溶体具有可见光催化性能, 能够在可见光照射的条件下制取氢气[32]。

### 3.3. 敏化

敏化是通过在宽带隙的半导体氧化物中加入具有可见光响应的有机染料分子的方法使光催化材料的光响应范围获得拓展。易见, 要实现敏化需要满足两个条件: 一是敏化剂必须依附在半导体材料表面, 二是在光的作用下, 敏化剂被激发释放电子并进入半导体材料的导带, 进而参与光催化过程。例如, Ru 基染料可以与半导体氧化物作用形成异质结, 这项技术被广泛应用于光解水领域。以这种技术生产出来的光催化材料由于敏化剂的存在具有较高的光吸收性, 在可见光的照射下催化活性较高[33]。但光敏剂有时容易与氧物发生反应, 这会使光敏剂被解离, 从而导致敏化失效。且有机染料因其毒性与不稳定性使光催化剂极易造成二次污染。对此, 科研人员将目标转向配体-金属电荷转移光敏化机理。它利用光催化材料与有机物的结合形成络合物, 从而提高材料的光吸收率。Zhang 等人[34]通过  $\text{BiOIO}_3$  与二羟基苯甲酸的合成获得了对 BPA 高降解效率的可见光光催化剂, 其原理图如图 4 所示。

### 3.4. 等离子体光催化材料

由于 SPR 效应, 贵金属纳米颗粒具有极强的可见光吸收能力, 通过与半导体的复合, 它们能够形成等离子体光催化材料。等离子体光催化通常是金属纳米粒子通过吸收光子发生等离共振, 共振过程所

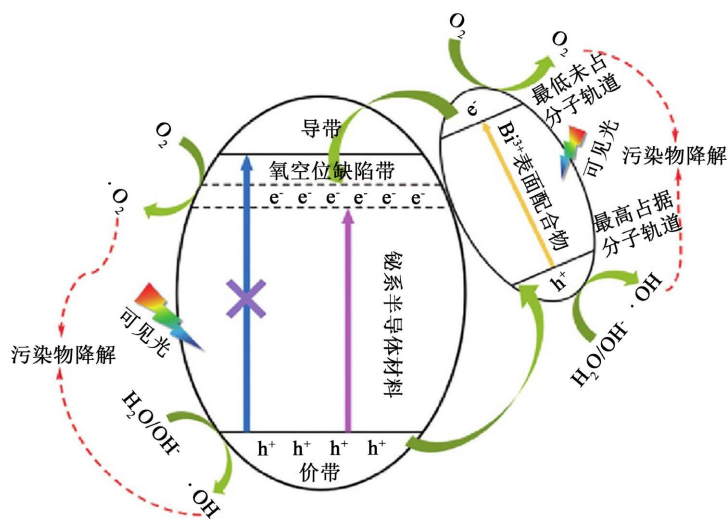


Figure 4. Photosensitization mechanism  
图 4. 光敏化机理

产生的能量被转移到半导体的导带。在这个过程中，大量的高能电子被激发，它们会被材料中的半导体捕获从而形成金属-半导体的肖特基接触。这一现象发现至今，科研人员已经合成表征了许多的等离子体光催化材料。目前已知卤化银在光照下极不稳定，所激发的电子易与  $\text{Ag}^+$  结合形成  $\text{Ag}$  原子。然而，Huang 等人发现  $\text{Ag-AgCl}$  体系却具有稳定的可见光等离子体光催化性能，随即展开了一系列  $\text{Ag-AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) 等离子体光催化体系的相关研究[35]。这一发现极大地启发了人们的思想，同时也为新型光催化领域提供了一条行之有效的途径。如图 5、图 6 为  $\text{Ag-AgCl}$  的光吸收谱和降解有机物能力的实验结果，这一结果显示了可见光降解 MO 的效率为  $\text{N-TiO}_2$  的 8 倍[36]。

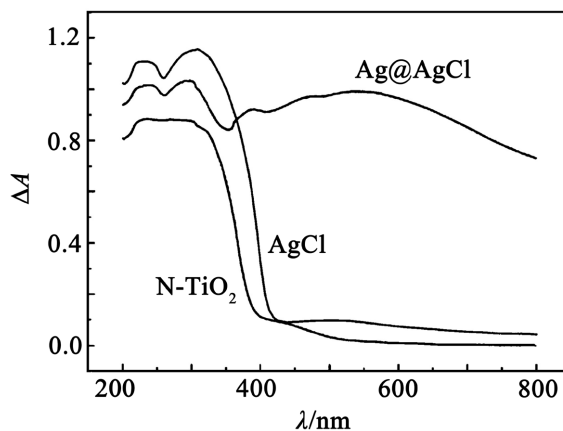
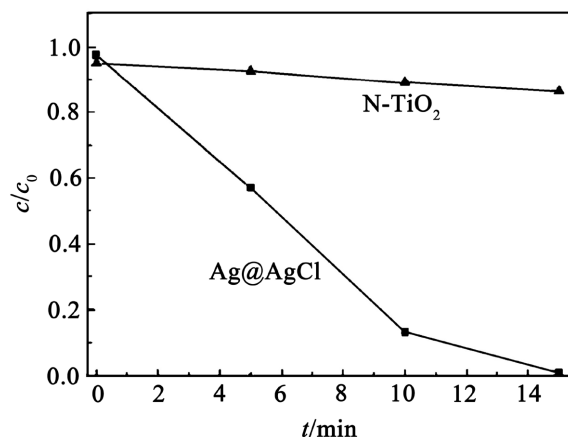


Figure 5. UV-visible slow response spectra for  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag-AgCl}$  and  $\text{N-TiO}_2$

图 5.  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Ag-AgCl}$  和  $\text{N-TiO}_2$  的紫外-可见慢反应谱

#### 4. 结语与展望

作为一种“取之不尽，用之不竭”的能源，对太阳能的应用与开发一直是科研工作的重点。光催化技术的出现无疑是在太阳能的开发与利用方面所取得的重大突破。经过人们几十年来孜孜不倦地努力，光催化技术正在飞速发展，多年来，科研工作者们拓宽了其光响应范围，同时也使得光催化剂的效率



**Figure 6.** Ag-AgCl and N-TiO<sub>2</sub> degenerate MO in visible unirradiation

**图 6.** Ag-AgCl 和 N-TiO<sub>2</sub> 在可见不照射下降解 MO

得到了改善。然而到目前为止，光催化材料仍存在光响应范围小、转换效率低等问题。近年来，随着该领域的迅速发展，大量针对可见光光催化剂不足的技术方法相继被报道，这使可见光光催化剂的活性获得显著提升。然而，想要在该领域继续获得进展，还需要从作用机理上着手，同时对新型光催化材料如卤氧化铋展开研究。

## 参考文献

- [1] 何少男, 冯菊红, 胡学雷, 刘祺, 孙锬辉. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>基核壳结构复合光催化剂研究进展[J]. 化学与生物工程, 2022, 39(6): 7-12.
- [2] Hung, W.-H., Teng, Y.-J., Tseng, C.-M. and Nguyen, H.T.T. (2021) Enhanced Patterned Cocatalyst TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes for Water-Splitting. *Nanoscale Research Letters*, **16**, Article No. 76. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03529-8>
- [3] 刘萌萌, 王宇航, 赵姣姣, 马锐, 高巧巧. 磁性 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料制备及其复合光催化剂的研究综述[J]. 当代化工研究, 2022(9): 20-22.
- [4] 石向东. TiO<sub>2</sub>基复合材料的制备及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2022. <https://doi.org/10.27469/d.cnki.gzzqc.2022.000072>
- [5] 邹志刚. 光催化材料探索和研究进展[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第1分册). 2010: 66.
- [6] 陈扬, 于洋, 夏咏梅. 二氧化钛光催化材料的制备方法与进展[J]. 世界有色金属, 2019(19): 160-161.
- [7] 孙凌波, 胡明忠, 梁明明, 吴永娟, 刘立影. 铋系半导体光催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(9): 4813-4830. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-2347>
- [8] Gadhi, T.A., et al. (2016) Efficient  $\alpha/\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite for the Sequential Photodegradation of Two-Dyes Mixture. *Ceramics International*, **42**, 13065-13073. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.087>
- [9] Wu, L., Zhang, Q., Li, Z. and Liu, X. (2020) Mechanochemical Syntheses of a Series of Bismuth Oxyhalide Composites to Progressively Enhance the Visible-Light Responsive Activities for the Degradation of Bisphenol-A. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **105**, Article ID: 104733. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104733>
- [10] Bacha, A.-U.-R., Nabi, I., Fu, Z., Li, K., Cheng, H. and Zhang, L. (2019) A Comparative Study of Bismuth-Based Photocatalysts with Titanium Dioxide for Perfluorooctanoic Acid Degradation. *Chinese Chemical Letters*, **30**, 2225-2230. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.07.058>
- [11] Yang, M., et al. (2017) PVA-Assisted Hydrothermal Preparation of BiOF with Remarkably Enhanced Photocatalytic Performance. *Materials Letters*, **201**, 35-38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.125>
- [12] Bielicka-Gieldoń, A., et al. (2019) Morphology, Surface Properties and Photocatalytic Activity of the Bismuth Oxyhalides Semiconductors Prepared by Ionic Liquid Assisted Solvothermal Method. *Separation and Purification Technolo-*

- gy, **217**, 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.031>
- [13] Intaphong P., Phuruangrat, A., Thongtem, S. and Thongtem, T. (2018) Sonochemical Synthesis and Characterization of BiOI Nanoplates for Using as Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Materials Letters*, **213**, 88-91. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.014>
- [14] Sun, C., Wang, Y. and Su, Q. (2018) Sol-Gel Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Graphene Thin Films with Enhanced Photocatalytic Performance for Nitric Monoxide Oxidation under Visible Light Irradiation. *Chemical Physics Letters*, **702**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.052>
- [15] Long, Y., Wang, Y., Zhang, D., Ju, P. and Sun, Y. (2016) Facile Synthesis of BiOI in Hierarchical Nanostructure Preparation and Its Photocatalytic Application to Organic Dye Removal and Biocidal Effect of Bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, **481**, 47-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.041>
- [16] Gao, M., et al. (2015) Combustion Synthesis of BiOCl with Tunable Percentage of Exposed {001} Facets and Enhanced Photocatalytic Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, **98**, 1515-1519. <https://doi.org/10.1111/jace.13493>
- [17] Mao, D., et al. (2019) Size Tunable Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br Hierarchical Hollow Spheres Assembled with {001}-Facets Exposed Nanosheets for Robust Photocatalysis against Phenolic Pollutants. *Journal of Catalysis*, **369**, 209-221. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.016>
- [18] Wu, Z., et al. (2019) Surfactants-Assisted Preparation of BiVO<sub>4</sub> with Novel Morphologies via Microwave Method and CdS Decoration for Enhanced Photocatalytic Properties. *Journal of Hazardous Materials*, **387**, Article ID: 122019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122019>
- [19] Wu, R., Song, H., Luo, N., Sheng, Y. and Ji, G. (2018) Microwave-Assisted Preparation and Enhanced Photocatalytic Activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI Heterojunction for Organic Pollutants Degradation under Visible-Light Irradiation. *Solid State Sciences*, **87**, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.011>
- [20] 刘源, 赵华, 李会鹏, 蔡天凤. 硫氮共掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片光催化降解染料[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10): 4662-4669. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210425.008>
- [21] 闫世成, 邹志刚. 高效光催化材料最新研究进展及挑战[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 652-658.
- [22] 张彤, 孙娟, 赵朝成, 刘香玉, 蔡留苹, 侯亚璐, 刘芳. 光催化降解含油污水的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(6): 1249-1260.
- [23] Sun, Y., et al. (2017) Three-Dimensional Graphene Networks Modified Photocatalyst with High Performance under Visible-Light Irradiation. *Materials Letters*, 2017, 189: 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.113>
- [24] 殷巧巧, 乔儒, 童国秀. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及其应用[J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1619-1632.
- [25] Zhao, X., et al. (2021) Recent Advances in Metal-organic Frameworks for the Removal of Heavy Metal Oxoanions from Water. *Chemical Engineering Journal*, **407**, Article ID: 127221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127221>
- [26] Ohno, T., Tanigawa, F., Fujihara, K., Izumi, S. and Matsumura, M. (1999) Photocatalytic Oxidation of Water by Visible Light Using Ruthenium-Doped Titanium Dioxide Powder. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **127**, 107-110. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00128-8)
- [27] 李娟, 吴梁鹏, 王楠, 李新军. 光催化应用于环境治理和光化学合成的研究进展[J]. 新能源进展, 2019, 7(1): 32-39.
- [28] Yu, H.-F. (2007) Photocatalytic Abilities Of Gel-Derived P-Doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 600-607. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.050>
- [29] 王鑫, 王学江, 王伟, 张晶, 赵建夫. 漂浮型 B、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及柴油降解性能[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6): 1757-1762.
- [30] Ismail, A.A., Al-Hajji, L.A., Alsaïdi, M., Nunes, B.N. and Bahnemann, D.W. (2021) Pyrolysis Conversion of Metal Organic Frameworks to Form Uniform Codoped C/N-Titaniaphotocatalyst for H<sub>2</sub> Production through Simulated Solar Light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **407**, Article ID: 113037. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113037>
- [31] Zhang, J., et al. (2017) Preparation of ZnO/SnO<sub>2</sub> Composite Nanometer Photocatalyst and Photocatalytic Treatment of Marine Diesel Pollution. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **281**, Article ID: 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/281/1/012015>
- [32] Lan, L., et al. (2017) Efficient UV-Vis-Infrared Light-Driven Catalytic Abatement of Benzene on Amorphous Manganese Oxide Supported on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheet with Dominant {001} Facets Promoted by a Photothermocatalytic Synergistic Effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, **203**, 494-504. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.047>
- [33] Kudo, A. and Sekizawa, M. (1999) Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light Irradiation on Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>S Solid So-



- lution. *Catalysis Letters*, **58**, 241-243. <https://doi.org/10.1023/A:1019067025917>
- [34] Alibabaei, L., Brennaman, M.K., Norris, M.R., Kalanyan, B., Song, W., Losego, M.D., Concepcion, J.J., Binstead, R.A., Parsons, G.N. and Meyer, T.J. (2013) Solar Water Splitting in a Molecular Photoelectrochemical Cell. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110**, 20008-20013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319628110>
- [35] Zhang, L., *et al.* (2020) Small-Molecule Surface-Modified Bismuth-Based Semiconductors as a New Class of Visible-Light-Driven Photocatalytic Materials: Structure-Dependent Photocatalytic Properties and Photosensitization Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **380**, Article ID: 122546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122546>
- [36] Wang, P., *et al.* (2008) Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 7931-7933. <https://doi.org/10.1002/anie.200802483>