

制备用于降解四环素的ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ Z型异质结的可行性探究

郑旭鹏, 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21日; 录用日期: 2023年1月11日; 发布日期: 2023年1月18日

摘要

近年来, 由于四环素等抗生素的过度使用而引起的环境问题日益严重, 相关的降解催化研究也一直在进行。ZnIn₂S₄和g-C₃N₄都是催化性能良好的光催化剂, 但是单一的催化剂终究有自己的局限性, 于是把ZnIn₂S₄和g-C₃N₄的优点结合起来, 形成异质结便是很自然的思路。文中综述了ZnIn₂S₄和g-C₃N₄的特点及其在环境降解方面的应用, 几种传统异质结的不足和Z型异质结的特点, 以及构建ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ Z型异质结的可行性, 以期对今后的实验有启发性。

关键词

ZnIn₂S₄, g-C₃N₄, Z型异质结

Study on the Feasibility of Preparing ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ Z-Type Heterojunction for Tetracycline Degradation

Xupeng Zheng, Fanming Meng*

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

Received: Nov. 21st, 2022; accepted: Jan. 11th, 2023; published: Jan. 18th, 2023

Abstract

In recent years, the environmental problems caused by the overuse of tetracycline and other antibiotics have become increasingly serious, and the related degradation catalysis research has also

*通讯作者。

文章引用: 郑旭鹏, 孟凡明. 制备用于降解四环素的 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ Z 型异质结的可行性探究[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(1): 43-61. DOI: 10.12677/hjct.2023.131006

been carried out. ZnIn_2S_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ are both good photocatalysts, but a single catalyst has its own limitations. Therefore, it is natural to combine the advantages of ZnIn_2S_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ to form heterojunction. In this paper, the characteristics of ZnIn_2S_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and their applications in environmental degradation, the shortcomings of several traditional heterostructures and the characteristics of Z-type heterostructures, as well as the feasibility of constructing $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-type heterostructures are reviewed, with a view to enlightening future experiments.

Keywords

ZnIn_2S_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Z-Type Heterojunction

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

四环素类(TC)是抗生素中较为便宜的一类,低廉的价格使得四环素在发展中国家大受欢迎,不仅作为药物广泛用于人类和动物疾病的治疗,同时也作为添加剂大量使用,用于提高饲料利用率,促进动物生长。但是四环素(TC)在使用方便的同时,对人体和环境的伤害也不能忽视。由于四环素类抗生素难以被肠胃吸收,进入人体后约有75%的量会以母体化合物的形式被排入污水。不但如此,排入环境中的四环素类抗生素普遍残留还会诱导微生物逐渐对其产生抵抗性,造成抗药性菌群的富集及抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)的产生。然而,现有的工艺只能部分去除四环素类抗生素,从而导致仍有相当数量的活性成分进入自然环境中。进入到环境中的抗生素虽然会发生降解反应(抗生素的降解是指抗生素通过生物或非生物的过程使其从大分子化合物转化为小分子化合物(见图1),并最终转化为水和二氧化碳等无害物质的过程),但很难得到完全降解。更常见的是产生一系列代谢及降解中间产物,这些产物往往具有更大的毒性。作为近年来日益受到关注的潜在环境生态危险源,四环素类抗生素残留的无害化处理成为人们亟待解决的问题。

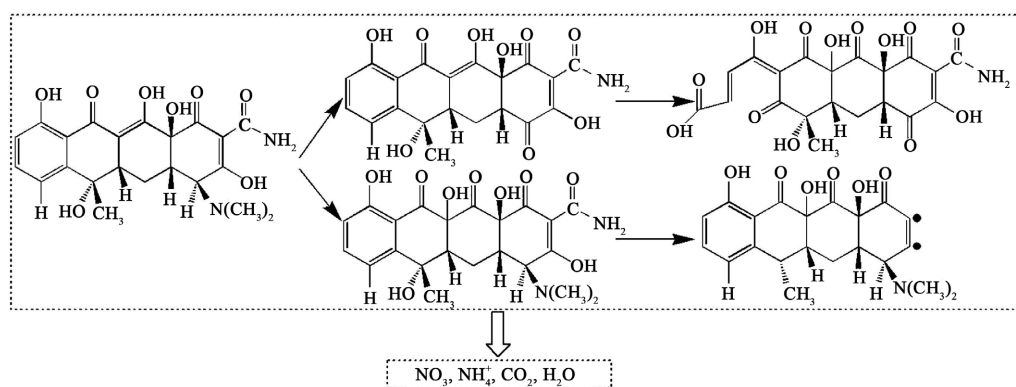


Figure 1. Methods of treating tetracycline in water

图1. 处理水中四环素的方法

四环素的生物降解研究是近年来新兴的一种无害化处理方法,已经有团队正在做这方面的探索研究 [1] [2] [3]。由于起步不久,这方面的技术还很不成熟。虽然生物降解具有操作简单、废水质量好、环境

干扰低、成本低、矿化率高、对微生物适应性强的特点,但菌类微生物降解速度慢、时间长,相比较而言,不适合大规模地降解,不能够满足现代工艺的要求。化学催化分解降解仍然是目前较为可行的方案。

目前,光催化技术已广泛应用于生物难以进行降解的污染物(含医药类物质)的去除[4] [5] [6]。光催化反应的原理并不复杂:光催化反应是在光的作用下,半导体光催化剂将太阳光能转化为化学能,发生或加速特定的氧化和还原反应。这一过程主要经过三个阶段(见图2)。第一步,半导体吸收光,半导体只能吸收能量大于或等于其带隙能量的光子,随后产生电子(e^-)-空穴(h^+)对,光子电子从价带跃迁至导带,同时在价带处留下空穴,这一过程表现为半导体对光能的吸收率。第二步,电子空穴对迁移至半导体粒子表面,这一过程中,往往伴随电子和空穴的复合,能量以热量或者光子的形式释放。第三步,迁移至半导体表面的电子和空穴分别与其受体发生氧化还原反应,完成光能向化学能的转变[7]。

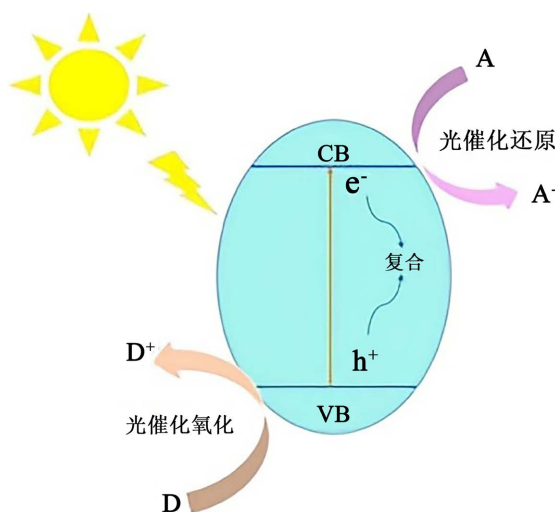


Figure 2. Principle of photocatalytic reaction

图 2. 光催化反应原理

根据能带理论可以将固体分为金属、半导体和绝缘体,其中半导体的能带是不连续的,由价带(Valence Band, VB)和导带(Conduction Band, CB)构成。价带顶端(Valence Band Maximum, VBM)至导带底端(Conduction Band Minimum, CBM)的区域称为禁带,其能带宽度称为禁带宽度(Band Gap)。理想的光催化材料应同时具有宽的光谱吸收范围、低的导带电位(低于 H^+ 还原电位,强还原能力)、高的价带电位(强氧化能力)、高的光生载流子分离效率及快的表面氧化还原反应速率。

在很长的一段时间里, TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 等宽禁带半导体因制备简单、无毒、催化效果稳定等优点被广泛应用于光催化反应中,但其光吸收范围窄(只能利用紫外范围的光)限制了其光催化表现。因此,科学家们开始探索更稳定高效的半导体,例如 $ZnIn_2S_4$ 、 $g-C_3N_4$ 等等。这些半导体不仅制备方法简单,而且来源相对丰富,对环境友好且价格低廉,较宽的禁带宽度使其可以吸收更多的可见光。因此,这些光催化剂都是非常具有前途的可见光光催化剂,已经成为光催化领域的热点材料之一。因此对其光催化性质进行研究及改进是具有很大意义的。

然而,单一的催化剂终究还是会有一定的缺陷,这就需要对目前现有的催化剂进行改性。常用的方法有形貌调控、掺杂、组合成异质结等,其中构建异质结被认为是一种重要的结合多种催化剂优点的方法。本文综述了目前对于 $ZnIn_2S_4$ 和 $g-C_3N_4$ 研究的进展,以及将它们组合形成Z型异质结的可能性,以期对后期的实验进行有一定的启发性。

2. ZnIn₂S₄ 催化剂及其应用简介

2.1. ZnIn₂S₄ 催化剂概述

ZnIn₂S₄ 是 AB₂X₄ 族的三元金属硫化物, 具有理想的能带位置, 是光催化反应的理想可见光催化剂。层状结构的 ZnIn₂S₄ 具有三种晶型(见图 3): 立方晶格、六方晶格和菱形晶格。在可见光下, ZnIn₂S₄ 的各晶型均表现出良好的光催化能力, 并且在其层状结构基础上, 可以合成出不同形态的 ZnIn₂S₄ 微纳米结构。作为一种典型的可见光响应光催化剂, ZnIn₂S₄ 是一种直接带隙半导体, 带隙可调节(2.06~2.85 eV), 在可见光响应区域达 570 nm [8]。同时, 与传统的金属硫化物如 CdS [9] 和 Sb₂S₃ [10] 相比, ZnIn₂S₄ 的毒性更小, 在环境领域有更广泛的应用前景。更重要的是与其他三元金属硫化物如 CuGaS₂、Zn₃In₂S₆ [11] 等相比, ZnIn₂S₄ 由于其原料广泛且成分简单相对容易合成, 并且在光催化过程中 ZnIn₂S₄ 有相当良好的化学稳定性。因此, ZnIn₂S₄ 以其优异的物化性质、低成本、环境友好、易于制造等特点引起了人们广泛关注, 在产氢、二氧化碳还原、有机合成和环境保护等诸多领域有着广泛应用[12]。

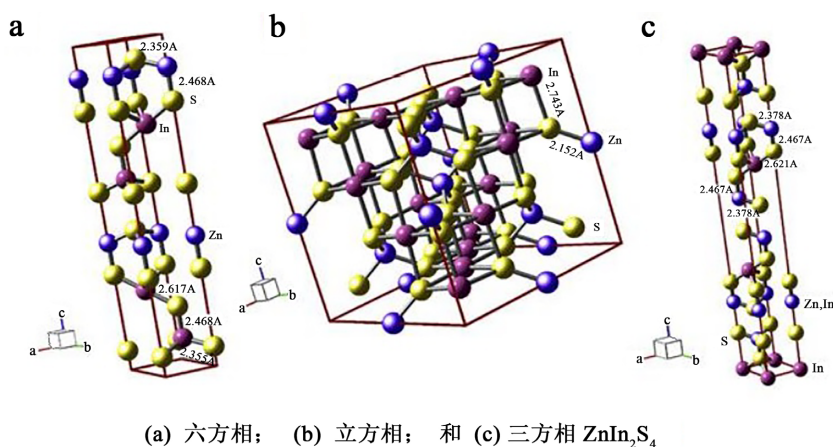


Figure 3. Three structures of ZnIn₂S₄

图 3. ZnIn₂S₄ 的三种结构

虽然 ZnIn₂S₄ 具有合适的带隙, 但是 ZnIn₂S₄ 仍然存在一些缺点, 比如光生载流子复合较快, 载流子迁移能力较差等, 导致了载流子寿命较短和 ZnIn₂S₄ 的光催化能力不理想, 这些缺点限制了 ZnIn₂S₄ 的光催化性能。为了克服这些缺点, 研究人员开展了改性 ZnIn₂S₄ 以提高其性能的研究, 包括结构形貌控制、元素掺杂、构建异质结、助催化剂修饰等优化策略方法。

2.2. ZnIn₂S₄ 的改性

材料拥有什么样的结构就决定它拥有什么样的性质。催化剂的形状、尺寸和结构与其物理和化学性质有很强的相关性。因此, 调节半导体光催化剂的形状和尺寸大小可能是控制其光催化活性的一种实用方法。自 2003 年, Lei 等人[8]第一次通过水热法合成 ZnIn₂S₄ 纳米球以来, 关于 ZnIn₂S₄ 形貌调控的研究一直是科学家们研究的热点。由于六方相 ZnIn₂S₄ 是层状结构, 所以其更倾向于生长成纳米片的二维形貌, 在纳米片堆叠的过程中形成三维的金盏花形貌。形貌调控除了可以调节 ZnIn₂S₄ 的比表面积和吸光度, 还可以调节 ZnIn₂S₄ 的暴露晶面, 使 ZnIn₂S₄ 暴露更多的表面活性位点。Shi [13]和他的同事们在制备 ZnIn₂S₄ 的反应中加入 300 mg 柠檬酸三钠, 溶剂改为水和乙二醇的混合溶液, 制备出暴露(110)晶面的 ZnIn₂S₄ 纳米片。这种暴露更多表面活性位点的 ZnIn₂S₄ 纳米片表现出了比普通 ZnIn₂S₄ 纳米片更强的光催化活性。

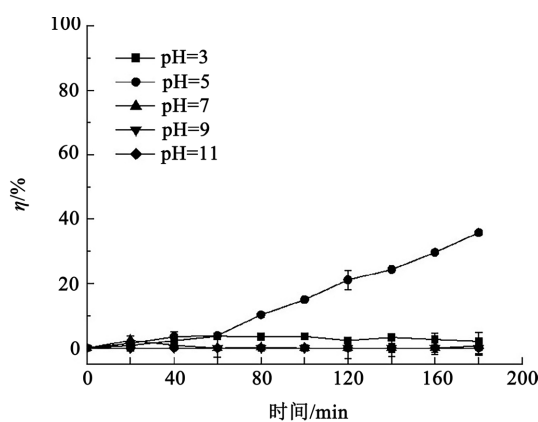
Gou [14]等用水热法将 ZnIn₂S₄ 成功负载于空心玻璃微珠上, 从而制备出 HGM/ZnIn₂S₄ 核壳结构。结

果表明经 KH550 改性后的空心玻璃微珠表面 ZnIn_2S_4 生长均匀, 呈纳米层状花瓣结构。该漂浮型可见光催化剂不仅保持了高的催化活性, 而且还克服了微纳米状 ZnIn_2S_4 粉体在水中分散性差、易团聚等不足, 在模拟太阳光辐射下也具有良好的催化降解性能。

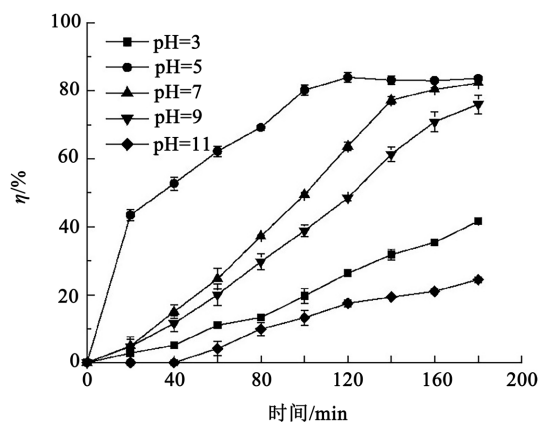
2.3. ZnIn_2S_4 在光催化降解污染物方面的应用

有害污染物导致的环境污染可以利用半导体催化剂光催化技术去除, ZnIn_2S_4 在去除污染物方面表现出了良好的性能。例如, Hu 等人首先在亚甲基蓝(MB)中使用 ZnIn_2S_4 催化剂证实了 ZnIn_2S_4 在可见光照射下光催化降解的可能性, 不同形貌结构和晶体类型对污染物去除影响不同。Chen 等人[15]比较了立方相 ZnIn_2S_4 和六方相 ZnIn_2S_4 降解甲基橙(MO)的性能, 结果发现立方相 ZnIn_2S_4 在 3 h 全部降解而六方相 ZnIn_2S_4 仅降解了 52%, 表明立方相 ZnIn_2S_4 光催化降解效率优于六方相 ZnIn_2S_4 。除了甲基橙外, 其他一些污染物如罗丹明 B、刚果红等也可以被 ZnIn_2S_4 成功降解。

Lu [16]等以氟伐他汀为目标污染物进行光催化实验, 考察不同氟伐他汀初始浓度、不同 ZnIn_2S_4 投加量、不同 pH 条件对氟伐他汀光催化降解效率的影响。结果表明, 暗反应 40 min, ZnIn_2S_4 对氟伐他汀的吸附达到吸附解析平衡状态, ZnIn_2S_4 投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 氟伐他汀初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5 左右时的降解效果最佳(见图 4), 最佳降解效率高达 83.6%, 矿化率 45.8% (见图 5)。



(a) pH对 ZnIn_2S_4 吸附性能的影响



(b) pH对光催化降解氟伐他汀的影响

Figure 4. Effect of pH on photocatalytic degradation of fluvastatin by ZnIn_2S_4

图 4. pH 对 ZnIn_2S_4 光催化降解氟伐他汀的影响

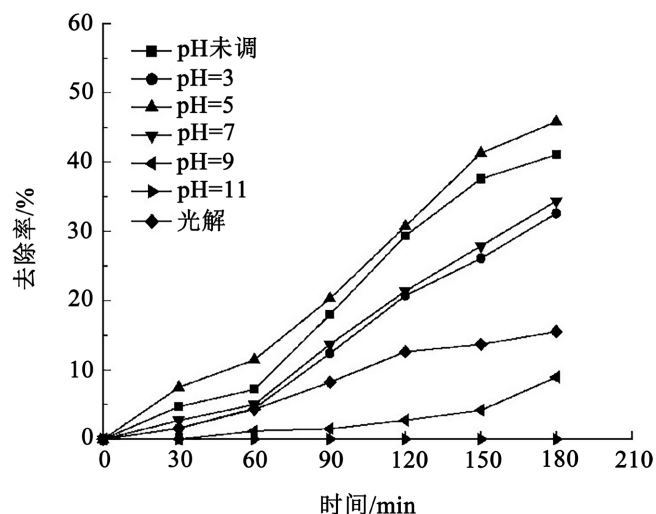


Figure 5. Mineralization of fluvastatin under different conditions
图 5. 不同条件下氟伐他汀的矿化程度

同时 ZnIn_2S_4 也经常与其他催化剂复合使用以降解有害物质。Guo 等[17]通过水热合成和沉积-沉淀技术制备了一种新型三元 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (ACZ)光催化剂。在可见光照射($\lambda > 420 \text{ nm}$)下, ACZ 复合材料对四环素(TC)光催化降解的光催化活性高于单独的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 ZnIn_2S_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 或 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 。特别是,当 Ag_3PO_4 的含量达到 3 wt% (ACZ-3)时,显示出最高的光催化活性,可在 60 min 内降解 83% 的 20 mg/L 的四环素(TC)。

Zhang [18]等通过水热法合成了石墨烯/ ZnIn_2S_4 复合光催化剂,并通过 XRD、BET、TEM、XPS、Raman 和吸收光谱等技术对复合光催化剂的结构进行了详细的分析。石墨烯的加入,可以显著增强 ZnIn_2S_4 光催化降解含油污水的性能。当石墨烯的含量达到 3 wt%时,降解含油污水的性能最佳。60 min 可以将含油污水的 COD 值降低 72%。光催化和光氧化技术的协同使用,可以进一步将 COD 值降低 91% (见图 6)。

3. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂及其应用简介

3.1. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂概述

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种聚合物半导体,在光催化材料领域表现出独特的优势。比如, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 主要由 C、N 两种在地球上含量十分丰富的元素组成,因此它的合成成本低; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 由三嗪环或七嗪环组成的层状结构具有很高的热稳定性和化学稳定性(见图 7),因此可以应用在多种催化条件下; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙在 2.7 eV 左右,是一种中带隙的半导体,能够有效捕获太阳能。

然而,原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性并不高,其在可见光下的量子效率只有 0.1%。这是由于传统方法合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基本为块体,比表面积低,不利于对光的吸收;其次,块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙相对较大,对可见光的吸收范围很窄(光学吸收在 460 nm 左右),只能吸收近紫外的很小一部分可见光;而且原始的块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子-空穴对极易复合,不利于光反应的发生,这些缺点严重限制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的实际应用。为了提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,研究人员在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成和改性方面做了大量的研究,包括调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备过程以获得特殊形貌、对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行金属或非金属掺杂以改善其电子结构(见图 8)、将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体进行复合构建异质结。

3.2. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的改性

在形貌调控方面,目前合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形貌主要有结构不同的球形 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 厚度和尺寸各异的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

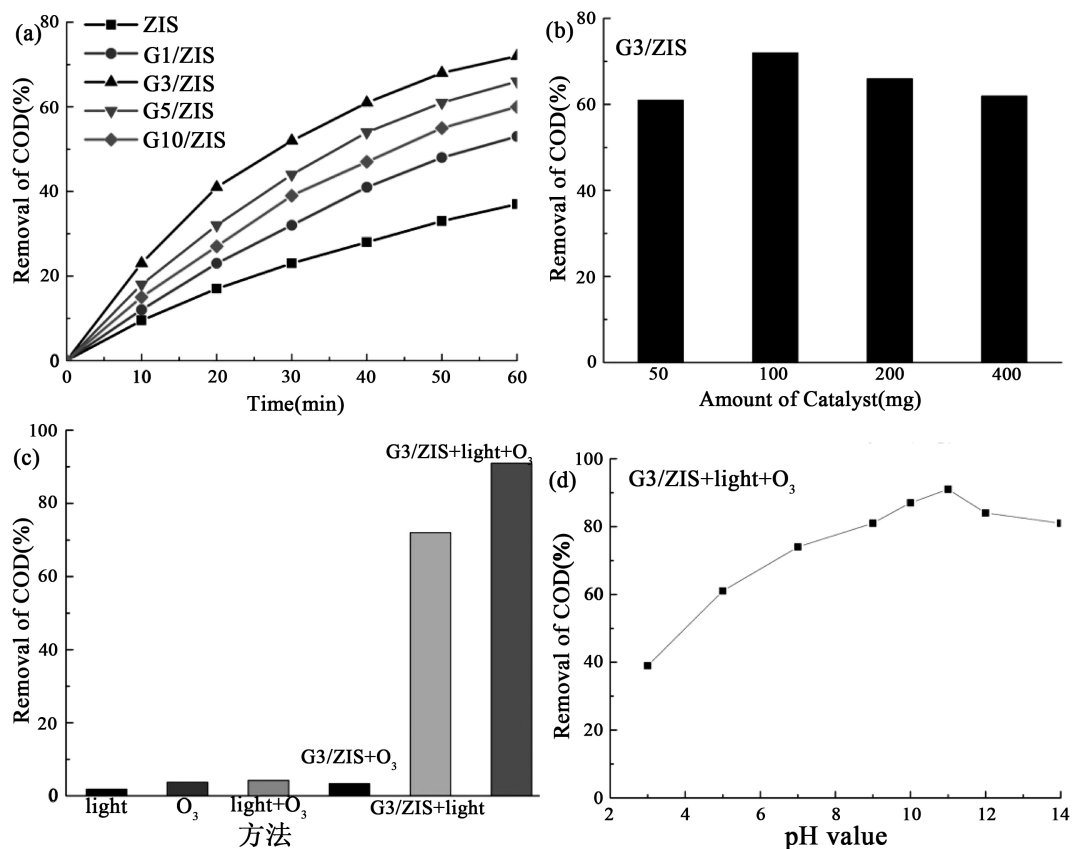


Figure 6. Performance of the graphene/ZnIn₂S₄ photocatalytic degradation of oily-polluted wastewater over different conditions: graphene content (a), photocatalyst amount (b), different methods (c) and pH value (d)

图 6. 降解含油污水的性能((a) 为石墨烯含量对石墨烯/ZnIn₂S₄ 光催化降解含油污水性能的影响, (b) 为光催化剂含量对石墨烯/ZnIn₂S₄ 光催化降解含油污水性能的影响, (c) 为不同方法对降解含油污水性能的影响, (d) 为溶液的 pH 值对光催化臭氧降解含油污水性能的影响)

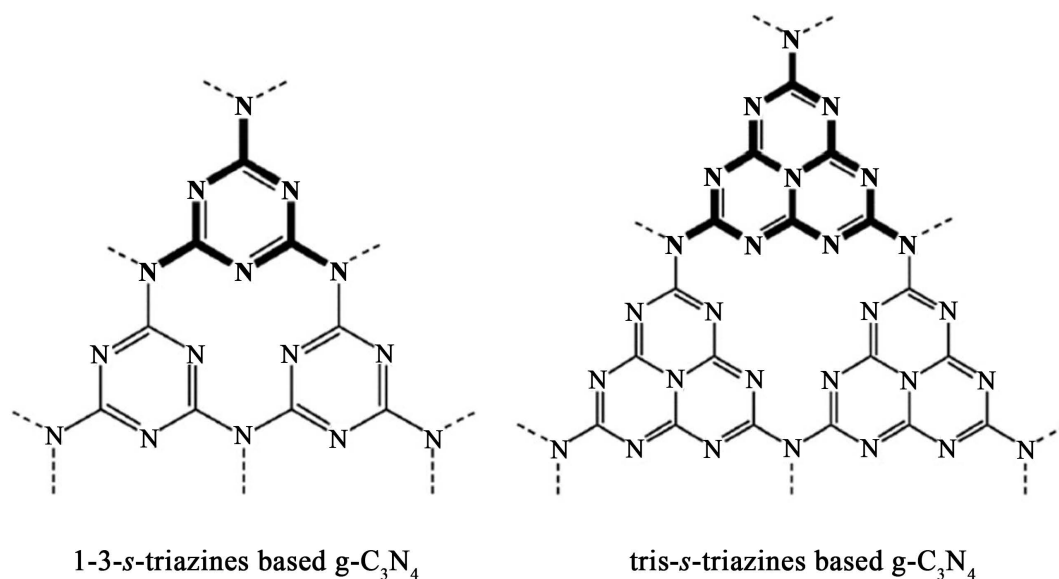


Figure 7. Two chemical structures of g-C₃N₄

图 7. g-C₃N₄ 的两种化学结构

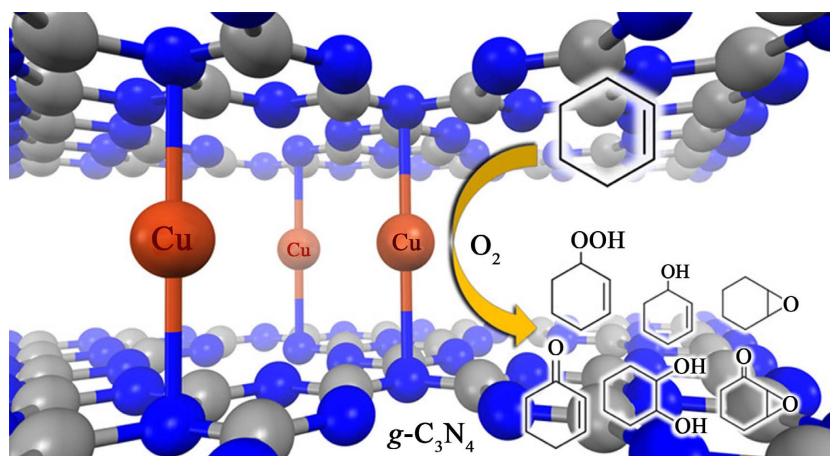


Figure 8. Schematic diagram of liquid phase cyclohexene oxidation using $g\text{-C}_3\text{N}_4$ supported Cu monoatom

图 8. 由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载 Cu 单原子用于液相环己烯氧化示意图

纳米片、一维纳米管和棒状的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及一些其他特殊形貌的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。研究表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形貌和其光催化活性之间有着紧密的联系。形貌对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的影响主要表现在三个方面: 1) 球形或者纳米片、纳米管、纳米棒状的形貌都能显著提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 从而增强其对光的吸收和与反应物的接触; 2) 纳米片和纳米管等特殊的形貌会影响 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构和带隙, 改善其对可见光的吸收范围; 3) 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的厚度很薄时, 光生载流子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内部迁移至表面的距离将被显著缩短, 因此降低了光生电子 - 空穴对的复合率, 这些对提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性都有着积极的作用。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片($g\text{-CNNs}$)是一种具有 sp^3 杂化的聚合物半导体, 它不仅拥有几何形貌上的各向异性, 还在电子学和光电子学上表现出独特的特点。和块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, $g\text{-CNNs}$ 具有许多优点: 比如 $g\text{-CNNs}$ 拥有更大的比表面积和更加丰富的表面活性位点; 由于量子尺寸效应, $g\text{-CNNs}$ 的带隙更大; $g\text{-CNNs}$ 在表面上具有更快的电子传输速率等等。因此, 将块体的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 做成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片将会使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能得到显著的提升。首先, 二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片巨大的表面积能够吸收更多的入射光, 并且更容易与反应物接触, 从而加快反应的进行; 其次, 二维尺寸上的各向异性缩短了光生载流子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内部迁移到表面的距离, 并且加速了电子在表面上的传输, 这不仅减少了能量损失还有效地抑制了光生电子 - 空穴对的复合。此外, 超薄的二维结构为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性提供了更多的可能性, 比如在 $g\text{-CNNs}$ 的两面分别负载具有还原性和氧化性的助催化剂, 可以有效地改善光催化的反应动力学和通常助催化剂只能完成半反应的问题。

3.3. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化降解污染物方面的应用

应用于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能研究的主要污染物有两类, 即有机染料(亚甲基蓝(MB) [19]、甲基橙(MO) [20]和罗丹明 B (RhB) [21]等)和小分子化合物(苯酚[22] [23] [24]、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP) [25]、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP) [25]、十溴联苯醚[26]、乙醛[27] [28]、NO [29]和 Cr(VI) [30] [31]等)。光照下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带电子激发至导带形成电子 - 空穴对, 电子与氧气分子结合, 并进一步与水分子反应。上述三个过程促使三种活性粒子的生成, 即 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。这些活性粒子可促使有机染料和某些有机物分解。NO 与活性粒子经一系列的反应可生成 HNO_3 、 HNO_2 , 从而实现对含 NO 气体的净化[32]。

Chen [33]等以三聚氰胺和尿素为原材料, 采用缩聚热解法制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 将其与 TiO_2 先驱体通过水热法结合煅烧工艺制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 催化材料。结果显示, 暗反应平衡后以氙灯照射, 反应进行至 90 min

时, $g-C_3N_4$ 与 TiO_2 质量比选定为 12:100 的 $g-C_3N_4/TiO_2$ 对 TC 的降解率达 88.43% (见图 9), TiO_2 对 TC 的降解率为 64.73%, 降解率提升 40%; 反应最佳 pH 值为 7 (见图 10)。且 4 次回收使用后降解率可维持在 84.34% (见图 11), 说明所制材料有较高的催化和稳定性。

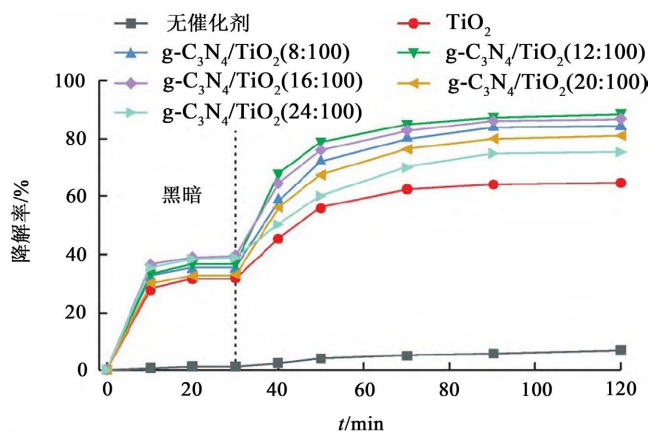


Figure 9. Effect of different ratio on the degradation rate of TC
图 9. 不同配比对 TC 降解率的影响

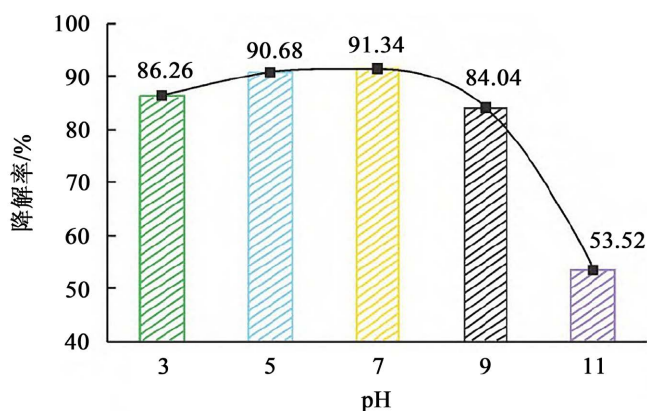


Figure 10. Effect of different pH on the degradation rate of TC
图 10. 不同 pH 对 TC 降解率的影响

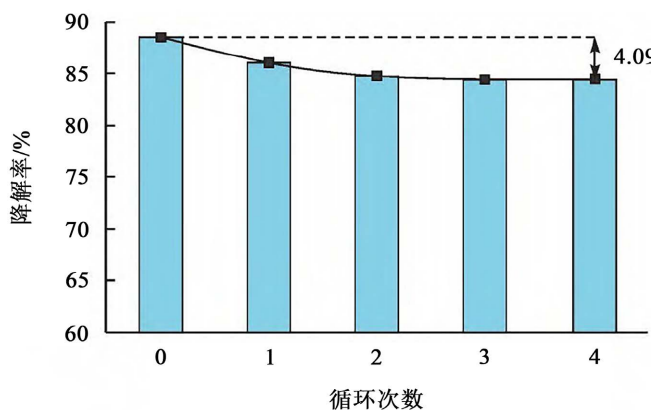


Figure 11. Effect of cycling runs on the degradation rate of TC
图 11. 循环运行对 TC 降解率的影响

Yin [34]等以 ZnCo_2O_4 微球材料为基础材料, 采用溶液分散吸附和 100°C 恒温 12 h 的方法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载的 ZnCo_2O_4 复合材料, 并考察了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料对四环素的光催化降解能力。结果表明, ZnCo_2O_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间形成异质结结构, 禁带宽度值为 1.73 eV。在可见光照射下, ZnCo_2O_4 的光生电子(e^-)被异质结处的 C_3N_4 的离域 π 键所捕获, 有效促进了 ZnCo_2O_4 的光生电子(e^-)和光生空穴(h^+)分离, ZnCo_2O_4 的光生空穴是光催化降解四环素水溶液的主要因素。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载量为 10% (10% $\text{g-C}_3\text{N}_4$) 时(见图 12), 复合材料呈现出最高的光催化效率。在可见光照射下, 初始质量浓度为 10 mg/L 的四环素水溶液($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$)降解率最高可达 90.02% (见图 13)。

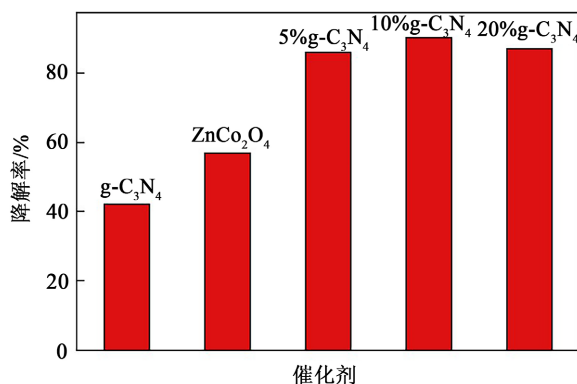


Figure 12. Comparison of degradation effects of different materials on tetracycline

图 12. 不同材料对四环素的降解效果比较

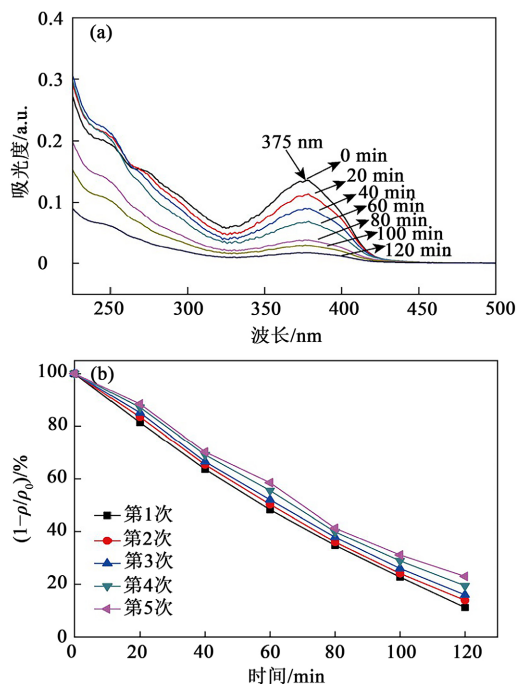


Figure 13. UV-Vis spectra and corresponding degradation rate of tetracycline solution of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ composite at different photocatalytic time

图 13. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料不同光催化时间四环素溶液的 UV-Vis 图及相应降解率

4. 异质结简介

4.1. 异质结概述

无论是 ZnIn_2S_4 还是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 光生电子空穴对的低分离效率都是限制它们应用的重要原因[35] [36]。为了解决这个问题, 研究者们提出了许多策略, 如非金属或金属掺杂(C [37], Fe [38]等)、贵金属纳米粒子的沉积(Au [39], Pt [40], Ag [41]等)、多孔材料的制备[42] [43]和异质结复合($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [44], $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [45], $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [46]和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ [12]等)。在这些策略中, 异质耦合被认为是抑制光生电子和空穴复合的有效和有前途的策略。

异质结是指两个不同能带结构的半导体组合形成的界面。异质结构光催化剂的优点在于它有助于扩大光吸收范围和加速电荷转移, 异质结在结构上还有以下优点: 1) 更有效的电荷分离; 2) 更长的载流子寿命; 3) 氧化还原反应的空间分离。这些有点使得异质结可以有效的增强光催化性能[47] [48]。

4.2. 异质结的分类

根据半导体的能带排列不同, 传统异质结可以分为 type-I 异质结、type-II 异质结和 type-III 异质结, 它们的能带排列如图 14 所示。

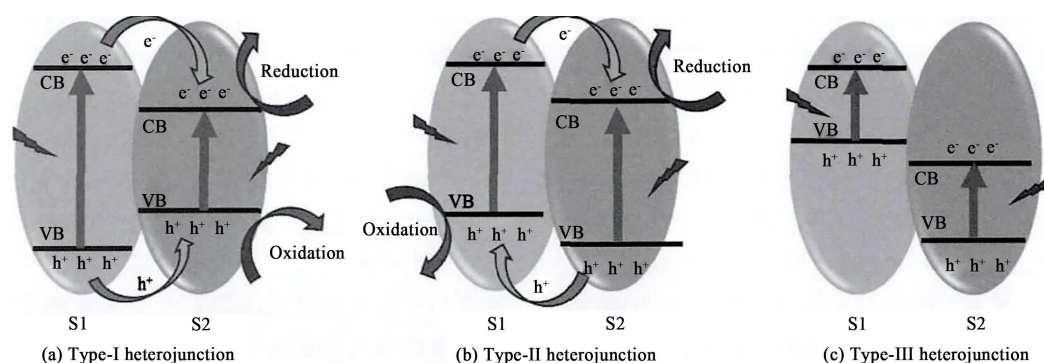


Figure 14. Three types of heterojunction

图 14. 异质结的 3 种类型

图 14(a)所示的结构为 I 型异质结光催化剂。半导体 A 的导带(CB)和价带(VB)分别比相对应的半导体 B 的导带(CB)高, 比 B 的价带(VB)低。因此, 在光照下, 电子积聚在半导体 B 的导带(CB)上, 空穴将积聚在半导体 B 的价带(VB)能级上。由于 I 型异质结光催化剂的电子和空穴都在同一个半导体(B)上聚集, 所以导致电子 - 空穴对不能有效分离。此外, 由于在氧化还原电位较低的半导体上发生氧化还原反应, 致使光催化剂的氧化还原能力显著降低, 故这种异质结往往不能改善光催化剂[49] [50]。

在传统 II 型异质结光催化剂(见图 14(b))中, 两个半导体的带边位置交错排列, 半导体 A 的导带(CB)和价带(VB)都高于半导体 B。因此, 光生电子将在光照射下从半导体 A 的导带(CB)转移到半导体 B 导带(CB), 而光生空穴在光照射下从半导体 B 的价带(VB)迁移到半导体 A 的价带(VB), 使电子 - 空穴对的空间分离[51] [52]。所以, 传统的 II 型异质结系统由于交错带的结构在半导体组分间, 可以有效地分离光生电子 - 空穴对, 使得光生电子和电子空穴分别在低导带和低价带积累, 抑制其重组, 进而达到改善光催化活性的目的。但是, 这种载流子转移方式存在的弊端是没能保留最强氧化还原电位, 对氧化还原能力有所影响[53] [54] [55]。

还有一种 type-III 类型的能带结构(图 14(c)), 也是其中一种半导体的价带和导带都高于另一种半导体,

但 A 的价带位比 B 导带位还要高, 2 种半导体的能带呈现中断式排列, 电子与空穴在界面间无迁移行为。故这种异质结结构也不能改善光催化剂的催化效果。

传统异质结虽然能在一定程度上改善半导体的能带结构, 使其能够发挥更好的性能, 但是还是存在很多无法避免的缺点。因此研究者们一直致力于寻找结构更加优异的异质结结构。在许多异质结中, Z 型异质结是一类能够表现出优异性能的异质结, 其具有独特的机理。

4.3. Z 型异质结简介

4.3.1. Z 型异质结概述

在自然界中, 绿色植物通过光合作用将 H_2O 和 CO_2 转化为 O_2 和碳链, 这是由电子传递链串联两个不同的光系统来实现的。光照后, 光系统 II (PSII) 吸收能量, 发生光解水产生质子、电子和氧气, 电子从 PSII 流出, 通过质体醌、细胞色素复合体等物质传递至光系统 I (PSI), 再经由铁氧蛋白等物质的传递最终形成还原性辅酶 II (NADPH) 用于暗反应中 CO_2 固定, 而光解水产生的质子与传递过程中发生反应产生的质子用于转化为 ATP [56]。这个串联光系统的电子传递链像字母“Z”(见图 15), 因此, 也被称为 Z 型系统[57]。Z 异质结体系模仿绿色植物自然光合作用, 构建两个“光系统”——PCI 和 PCII, 通过导电介质使内部电荷迁移, 形成 Z 型异质结, 它能有效分离电子与空穴, 且具有较强的氧化还原能力[58]。

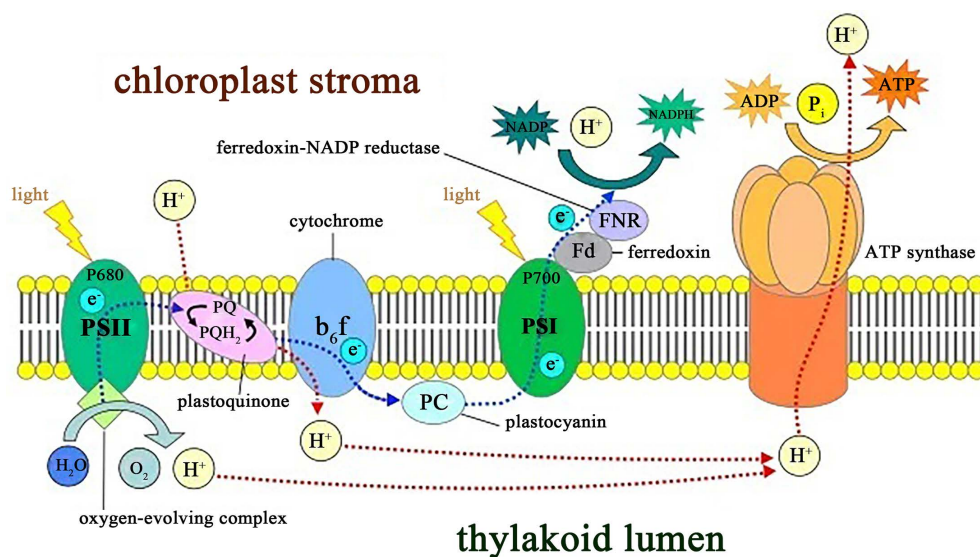


Figure 15. Schematic diagram of Z-type reaction structure of photosynthesis

图 15. 光合作用的 Z 型反应结构示意图

传统异质结是以电荷转移的方式达到电子与空穴分离的目的, 且这种迁移方式往往不具有最强氧化还原能力; 而 Z 型异质结是通过在内部搭建导电介质或形成内部电场来消耗部分光生电子与空穴, 使具有最强氧化还原能力的电子与空穴得到分离并用于光催化反应。常见 Z 型异质结主要由两种能带交错的半导体材料及导电介质构成, 人们根据异质结间介质形态的不同, 可将其大概分为: 以游离的氧化还原离子对为介质的液相 Z 型异质结; 以电子导体为介质的全固态 Z 型异质结; 无介质、直接接触的直接 Z 型异质结。

4.3.2. Z 型异质结的分类

1979 年, Bard 首次报道了含游离氧化还原电对的液相 Z 型异质结光催化剂 I, 随后又研究跟进了其

他有代表性的氧化还原电对的液相 Z 型异质结光催化剂。上述以游离氧化还原电对作为介质的液相 Z 型异质结被认为是第一代 Z 型异质结。如图 16 所示, 液相 Z 型异质结光催化体系主要由两个能带匹配的半导体(SC1 和 SC2)和氧化还原电对(A/D, A 和 D 分别为电子受体和供体)组成。其中 SC2 的价带(VB)和导带(CB)位置均高于 SC1, 在水相反应体系中二者不直接接触, 依赖氧化还原电对为调节介质实现载流子传递: 电子受体(A)在 SC1 的导带位置消耗光生电子; 电子供体(D)则在 SC2 价带位置消耗空穴, 从而间接实现了 SC1 导带光生电子和 SC2 价带空穴的“反应”, 使 SC1 价带和 SC2 导带分别富集空穴和电子, 提高载流子分离效率。但是在液相 Z 型异质结体系中, 调节介质 A、D 充斥在整个反应体系中, 与 SC1 价带及 SC2 导带上的反应位点间也会发生反应(逆反应), 导致有效光生载流子数目大幅减少, 拉低整体反应效率。此外, 第一代 Z 型异质结光催化剂只能在液相体系使用, 存在光屏蔽效应、受离子对扩散限制的电荷载流子迁移速率低、高 pH 敏感性等不足, 严重限制了液相 Z 型异质结光催化剂的应用范围[59]。

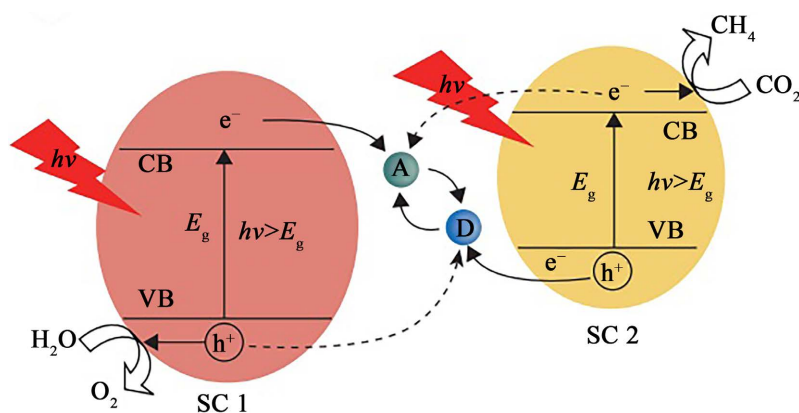


Figure 16. Schematic diagram of charge transfer mechanism of liquid Z-type heterojunction

图 16. 液相 Z 型异质结电荷转移机制示意

2006 年, Tada 等提出了以电子导体为介质的全固态 Z 型异质结的概念[60], 开启了第二代 Z 型异质结的研究序幕。全固态 Z 型异质结在两种能带交错的半导体材料(SC1 和 SC2)的基础上利用固态导电材料充当电子介质, 作为中间物桥接 SC1 和 SC2, 在二者界面间形成低阻欧姆接触, 从而提供一个快速有效的界面电荷传输通道。如图 17 所示, 在光激发条件下, 两种半导体 SC1 和 SC2 均被激发产生电子和空穴, 并分别留在各自的导带和价带上。以催化 CO_2 还原为例, SC1 价带上的光生空穴具有较强的氧化能力, 可以催化水的氧化; 而 SC2 导带上的激发态电子具有很强的还原能力, 可以催化 CO_2 还原。SC1 导带上的电子与 SC2 价带上的空穴会通过电子介质传输, 并发生湮灭。整体而言, 全固态 Z 型异质结中 SC2 导带上的电子与 SC1 价带上的空穴发生有效分离, 同时在空间上隔离了反应的活性位点, 有效减少电子空穴对的复合。与传统的液相 Z 型异质结相比, 全固态 Z 型异质结不涉及氧化还原电对溶液, 显著减少了逆向反应以及光屏蔽效应, 系统稳定性和整体光催化效率明显提高[61] [62] [63]; 此外, 全固态 Z 型异质结适用于气相和液相环境, 可用于催化多种反应[64] [65]。

2009 年, Cheng Huiming 课题组首先设计了两个能带交错的半导体直接接触形成的异质结[66] [67]; 2013 年, 余家国课题组提出了“直接 Z 型异质结”的概念, 将其作为新一代异质结开展了一系列研究[68]。不同于第一、第二代 Z 型异质结光催化剂, 直接 Z 型异质结由两个能带交错的半导体直接接触形成。如图 18 所示, 当两种半导体光催化剂接触时, 由于费米能级差异, 二者间的功函数差会促使自由电子发生

迁移, SC1 导带上的自由电子会流向 SC2 价带, 直至费米能级达到平衡。这时 SC1、SC2 的边界分别带负电和正电, 从而形成独特的内部电场并使能带弯曲。在内部电场作用下, SC1 导带上的电子与 SC2 价带上的空穴发生复合; 与此同时, SC2 导带电子向 SC1 导带迁移, SC1 价带空穴向 SC2 价带迁移, 以及 SC2 导带上电子与 SC1 价带上空穴的复合均受到抑制。综上所述, 对于直接 Z 型异质结, 两个半导体光催化剂的功函数差是诱导电荷再分配和内部电场形成的前提条件, 内部电场又对光生载流子分离和转移过程有重要影响[69]。直接 Z 型异质结在保留第一、第二代 Z 型异质结优势的基础上, 还具有如下优点: 1) 不使用任何中间介质, 光屏蔽效应大幅降低, 且成本降低; 2) 组分少, 易于制备; 3) 两种半导体材料间紧密接触形成较强的相互作用, 载流子转移阻力进一步减小, 光催化活性进一步提高[70] [71]。

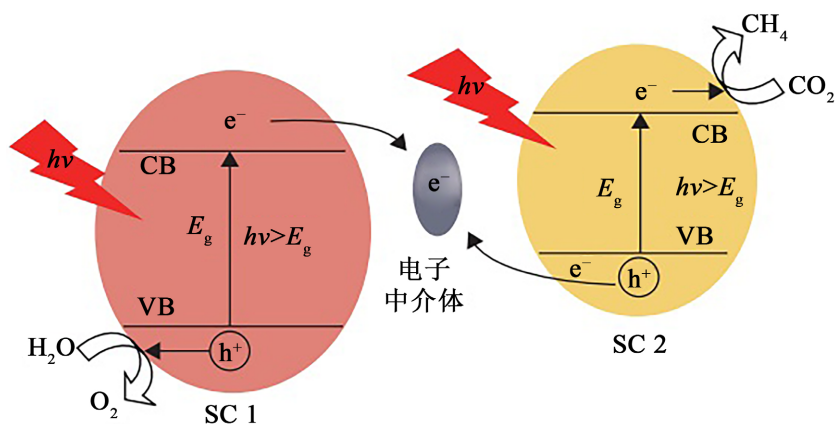


Figure 17. Schematic diagram of charge transfer mechanism in all solid Z-type heterojunction
图 17. 全固态 Z 型异质结电荷转移机制示意

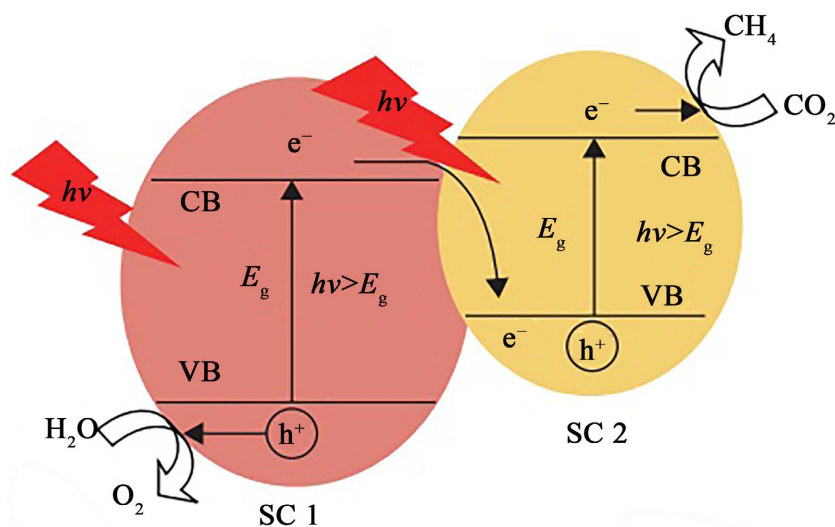


Figure 18. Schematic diagram of charge transfer mechanism in direct Z-type heterojunction
图 18. 直接 Z 型异质结电荷转移机制示意

4.3.3. Z 型异质结与 type-II 的差异

Z 型异质结与 type-II 在构成上有很大的相似性: 它们的能带均呈现为交叉式排列, 而两者的不同点在于电子的迁移方向不同(如图 19)。虽然它们都能够有效分离电子和空穴, 但是明显我们更倾向于得到 Z 型结构。然而, 当复合物中 2 种半导体的能带呈现交错式排列时, 很难去分辨复合物是属于 type-II 异质

结还是 Z 型异质结。在现有的研究中我们发现, 用同样的两种材料可能会制备出不同的异质结结构: 有可能得到 Z 型异质结, 也有可能得到 type-II 异质结, 至于造成这种结果的原因依然尚不明确。

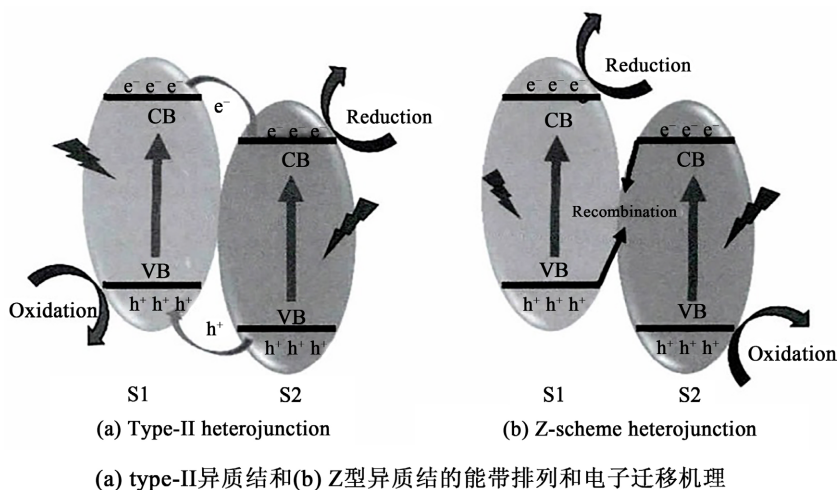


Figure 19. Differences between Z-type Heterojunction and type-II
图 19. Z 型异质结与 type-II 的差异

由于无法预知复合材料中异质结的种类, 研究者常通过后期的测试和表征来区分它们, 而区分的依据是上文中所讨论的 2 种异质结的差异: 1) 电子传递的方向不同; 2) 发生氧化还原的能带位置不同。目前, 用来区分 type-II 异质结和 Z 型异质结的方法和测试包括: 依靠氧化还原反应的电势, 能带弯曲的方向和 XPS 偏移的方向来区分。

5. ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 制备 Z 型异质结的可行性

g-C₃N₄ 与 ZnIn₂S₄ 二者的导带(ECB)与价带(EVB)的电位相对位置分别是 ECB (ZnIn₂S₄) = -1.50 eV, ECB (g-C₃N₄) = -1.12 eV; EVB (g-C₃N₄) = 1.58 eV, EVB (ZnIn₂S₄) = 0.51 eV, 使得空穴可以从 g-C₃N₄ 转移到 ZnIn₂S₄ 中, 而电子转移到相对稳定的 g-C₃N₄ 中, 因此, 将 g-C₃N₄ 与吸光度较好的 ZnIn₂S₄ 进行复合是一种有效促进体系中光生载流子的利用手段。近几年, 关 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ 光催化降解有机污染物的研究已成为热门。

Ding 等[72]通过微波辅助制备了 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂, 可将水光分解为 H₂。经过不同的实验发现制备 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ 的过程中, pH 对的成品光催化剂的活性有很大的影响, 在 ZnIn₂S₄/20 wt% g-C₃N₄ 中获得的 H₂ 析出速率达到 387 μmol/h。结果证明这种复合催化剂有利于光生载流子的分离和转移, 提高了光催化反应的活性。

Guo 等[73]利用水热合成法将纳米片状 g-C₃N₄ 复合到 ZnIn₂S₄ 的花状微球中。分别用 g-C₃N₄、ZnIn₂S₄ 及 g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 异质结光催化剂降解 20 mg/L 的四环素(100 mL), 合成后的 g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 与原来的催化剂相比, 具有更高的光催化活性。重量比为 1:2 的 g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料表现出最高的光催化性能, 在 120 min 内降解四环素去除率近 100%。g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 的光催化活性的增强主要是由于两者间异质结结构的形成, 该异质结构可以有效地促进 g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄ 之间的光生电子和空穴的转移, 从而限制了电子-空穴对的重组。

Zhu 等[6]用水热合成法制备 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ 后将其负载至浮石(6~9 mm)的表面, 以便催化剂的回收再利用。经 SEM 表征发现 g-C₃N₄ 的加入改变了原 ZnIn₂S₄ 的形貌, 片状的 g-C₃N₄ 附着在 ZnIn₂S₄ 表面,

小尺寸颗粒变得更多, 孔隙及表面缺陷则更加明显; $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 浮石催化剂表面凹凸, 缺陷位明显, 有利于污染物的停留与吸附。BET 结果显示 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔容为 ZnIn_2S_4 的 2~3 倍, 有利于卡马西平(CBZ)的吸附与停留。实验结果证明 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光化速率优于纯 ZnIn_2S_4 , $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最佳复合比是 20:1。碘镉灯下 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 CBZ, 经过膜滤及树脂处理的四种水样中的 CBZ 在反应进行到 60~90 min 内可达 100% 降解。催化剂重复使用五个周期, CBZ 的降解率从 100% 降至 90.53%, 催化效果较为稳定。

6. 结语

ZnIn_2S_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 本就是性能良好的光催化剂, 把它们组合在一起取长补短, 构成 Z 型异质结是目前很多研究者都在做的工作。但是其中还有很多原理上的问题没有得到切实地解决, 需要我们在进一步的实验中去探索发现。

参考文献

- [1] 苏敏, 张悦. 四环素的生物降解研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(4): 453-455, 477.
- [2] 康宗利, 刘爽, 杨建, 王新宇, 靳雨松, 杨玉红. 四环素降解菌的筛选及降解特性研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2022, 42(2): 79-88.
- [3] 姚利, 柯锚锚, 凌紫薇, 杜姗姗, 薛菲. 两株四环素降解菌的分离鉴定及降解条件优化[J]. 生物资源, 2022, 44(1): 45-55.
- [4] 冯奇奇, 卜龙利, 高波, 刘嘉栋, 谭娜, 孟海龙, 何克博. ZnIn_2S_4 可见光催化降解水中的双氯芬酸[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 739-747.
- [5] 苏海英, 王盈霏, 王枫亮, 苏跃涵, 蔡宗苇, 刘国光, 吕文英, 姚琨, 李富华, 陈平. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料光催化降解布洛芬的机制[J]. 中国环境科学, 2017, 37(1): 195-202.
- [6] 朱琳. 河水中痕量药物卡马西平的光催化降解特性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [7] 杨鼎. 可见光响应 ZnIn_2S_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的产氢与固氮特性研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [8] Lei, Z., You, W., Liu, M., et al. (2003) Photocatalytic Water Reduction under Visible Light on a Novel ZnIn_2S_4 Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method. *Chemical Communication*, No. 17, 2142-2143. <https://doi.org/10.1039/b306813g>
- [9] Wu, Y., Wang, H., Tu, W., et al. (2018) Petal-Like CdS Nanostructures Coated with Exfoliated Sulfur-Doped Carbon Nitride via Chemically Activated Chain Termination for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Purification and H_2 Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **229**, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.029>
- [10] Wang, H., Yuan, X., Wang, H., et al. (2016) Facile Synthesis of Sb_2S_3 /Ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Sheets Heterostructures Embedded with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Quantum Dots with Enhanced NIR-Light Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.075>
- [11] Wu, Y., Wang, H., Tu, W., et al. (2018) Construction of Hierarchical 2D-2D $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ /Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Nanosheets Photocatalyst for Boosting Photocatalytic Degradation and Hydrogen Production Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **233**, 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.105>
- [12] 邵博宇. 3D/2D ZnIn_2S_4 异质结光催化剂的制备及 CO_2 还原研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [13] Shi, X.W., Mao, L., Yang, P., et al. (2020) Ultrathin ZnIn_2S_4 Nanosheets with Active (110) Facet Exposure and Efficient Charge Separation for Cocatalyst Free Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **265**, Article ID: 118616. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118616>
- [14] 苟丹, 王雷磊, 王磊. 空心玻璃微珠/ ZnIn_2S_4 纳米复合微球的制备及性能[J]. 科学通报, 2018, 63(25): 2612-2619.
- [15] Chen, Y., Hu, S., Liu, W., et al. (2011) Controlled Syntheses of Cubic and Hexagonal ZnIn_2S_4 Nanostructures with Different Visible-Light Photocatalytic Performance. *Dalton Transactions*, **40**, 2607-2613. <https://doi.org/10.1039/c0dt01435d>
- [16] 陆雪. ZnIn_2S_4 光催化降解氟伐他汀的效能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [17] Guo, F., Cai, Y., Guan, W., et al. (2017) Ag_3PO_4 Nanoparticles Decorated on Sheet-on-Sheet Structured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

- for Enhanced Photocatalytic Activity. *Materials Letters*, **201**, 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.142>
- [18] 张艳, 赵丽. 臭氧协同石墨烯/ZnIn₂S₄ 光催化降解含油污水的性能[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(8): 1719-1726.
- [19] Xin, G. and Meng, Y. (2013) Pyrolysis Synthesized g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Journal of Chemistry*, **2013**, Article ID: 187912. <https://doi.org/10.1155/2013/187912>
- [20] Zhou, X., Jin, B., Chen, R., *et al.* (2013) Synthesis of Porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ Nanospheres as Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, **48**, 1447-1452. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.038>
- [21] Liu, W., Wang, M., Xu, C., *et al.* (2013) Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ via ZnO Modification and the Mechanism Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **368-369**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.007>
- [22] Liu, G., Niu, P., Sun, C., *et al.* (2010) Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 11642-11648. <https://doi.org/10.1021/ja103798k>
- [23] Zhao, S., Chen, S., Yu, H., *et al.* (2012) g-C₃N₄/TiO₂ Hybrid Photocatalyst with Wide Absorption Wavelength Range and Effective Photogenerated Charge Separation. *Separation and Purification Technology*, **99**, 50-54. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.08.024>
- [24] Miranda, C., Mansilla, H., Yan, E.Z.J., *et al.* (2013) Improved Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/TiO₂ Composites Prepared by a Simple Impregnation Method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **253**, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.014>
- [25] Liao, G., Chen, S., Quan, X., *et al.* (2012) Graphene Oxide Modified g-C₃N₄ Hybrid with Enhanced Photocatalytic Capability under Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2721-2726. <https://doi.org/10.1039/C1JM13490F>
- [26] Sun, C., Chen, C., Ma, W., *et al.* (2012) Photocatalytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether by Graphitic Carbon Nitride. *Science China Chemistry*, **55**, 2532-2536. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4644-4>
- [27] Katsumata, K.I., Motoyoshi, R., Matsushita, N., *et al.* (2013) Preparation of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)/WO₃ Composites and Enhanced Visible-Light-Driven Photodegradation of Acetaldehyde Gas. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 475-482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.058>
- [28] Kondo, K., Murakami, N., Ye, C., *et al.* (2013) Development of Highly Efficient Sulfur-Doped TiO₂ Photocatalysts Hybridized with Graphitic Carbon Nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, **142-143**, 362-367. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.042>
- [29] Dong, F., Wang, Z., Sun, Y., *et al.* (2013) Engineering the Nanoarchitecture and Texture of Polymeric Carbon Nitride Semiconductor for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **401**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.034>
- [30] Liu, W., Wang, M., Xu, C., *et al.* (2012) Facile Synthesis of g-C₃N₄/ZnO Composite with Enhanced Visible Light Photooxidation and Photoreduction Properties. *Chemical Engineering Journal*, **209**, 386-393. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.033>
- [31] Dong, G. and Zhang, L. (2013) Synthesis and Enhanced Cr(VI) Photoreduction Property of Formate Anion Containing Graphitic Carbon Nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 4062-4068. <https://doi.org/10.1021/jp3115226>
- [32] Sano, T., Tsutsui, S., Koike, K., *et al.* (2013) Activation of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) by Alkaline Hydrothermal Treatment for Photocatalytic NO Oxidation in Gas Phase. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 6489-6496. <https://doi.org/10.1039/c3ta10472a>
- [33] 陈睿, 汪恂, 朱雷, 刘显. g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料的制备及降解四环素的研究[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(1): 23-27.
- [34] 殷广明, 毕野, 王文波, 陈国力, 赵冰. g-C₃N₄/ZnCo₂O₄ 微球的制备及其光催化降解四环素[J]. 精细化工, 2020, 37(7): 1359-1364.
- [35] Huang, L., Li, Y., Xu, H., *et al.* (2013) Synthesis and Characterization of CeO₂/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **3**, 22269-22279. <https://doi.org/10.1039/c3ra42712a>
- [36] Zhu, Y.P., Li, M., Liu, Y.L., *et al.* (2014) Carbon-Doped ZnO Hybridized Homogeneously with Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites for Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 10963-10971. <https://doi.org/10.1021/jp502677h>
- [37] Dong, G., Zhao, K. and Zhang, L. (2012) Carbon Self-Doping Induced High Electronic Conductivity and Photoreactivity of g-C₃N₄. *Chemical Communications*, **48**, 6178-6180. <https://doi.org/10.1039/c2cc32181e>
- [38] Tonda, S., Kumar, S., Kandula, S., *et al.* (2014) Fe-Doped and -Mediated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance under Natural Sunlight. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 6772-6780.

- <https://doi.org/10.1039/c3ta15358d>
- [39] Zhuang, J., Lai, W., Xu, M., *et al.* (2015) Plasmonic AuNP/g-C₃N₄ Nanohybrid-Based Photoelectrochemical Sensing Platform for Ultrasensitive Monitoring of Polynucleotide Kinase Activity Accompanying DNAzyme-Catalyzed Precipitation Amplification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 8330-8338. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01923>
- [40] Xue, J., Ma, S., Zhou, Y., *et al.* (2015) Facile Photochemical Synthesis of Au/Pt/g-C₃N₄ with Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity for Antibiotic Degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 9630-9637. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01212>
- [41] Li, Z., Wang, J., Zhu, K., *et al.* (2015) Ag/g-C₃N₄ Composite Nanosheets: Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Activities. *Materials Letters*, **145**, 167-170. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.058>
- [42] Xu, J., Wu, H.T., Wang, X., *et al.* (2013) A New and Environmentally Benign Precursor for the Synthesis of Mesoporous g-C₃N₄ with Tunable Surface Area. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 4510-4517. <https://doi.org/10.1039/c3cp44402c>
- [43] Xu, J., Wang, Y. and Zhu, Y. (2013) Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir*, **29**, 10566-10572. <https://doi.org/10.1021/la402268u>
- [44] Li, H., Zhou, L., Wang, L., *et al.* (2015) *In Situ* Growth of TiO₂ Nanocrystals on g-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic Performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 17406-17412. <https://doi.org/10.1039/C5CP02554K>
- [45] Zheng, J., Li, L., Dai, Z., Tian, Y., Fang, T., Xin, S., Zhu, B., Liu, Z. and Nie, L. (2022) A Novel Fenton-Like Catalyst of Ag₃PO₄/g-C₃N₄: Its Performance and Mechanism for Tetracycline Hydrochloride Degradation in Dark. *Applied Surface Science*, **571**, Article ID: 151305. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151305>
- [46] He, Y., Wang, Y., Zhang, L., *et al.* (2015) High-Efficiency Conversion of CO₂ to Fuel over ZnO/g-C₃N₄ Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **168-169**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.017>
- [47] Zhao, W.R., Xie, L.H., Zhang, M., *et al.* (2016) Enhanced Photocatalytic Activity of All-Solid-State g-C₃N₄/Au/P25 Z-Scheme System for Visible-Light-Driven H₂ Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 6277-6287. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.148>
- [48] Zhou, P., Yu, J.G. and Jaroniec, M. (2014) All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. *Advanced Materials*, **26**, 4920-4935. <https://doi.org/10.1002/adma.201400288>
- [49] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 406-419.
- [50] Tachibana, Y., Vayssieres, L. and Durrant, J.R. (2012) Artificial Photosynthesis for Solar Water-Splitting. *Nature Photonics*, **6**, 511-518. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.175>
- [51] Jiang, F., Yan, T., Chen, H., Sun, A., Xu, C. and Wang, X. (2014) A g-C₃N₄-CdS Composite Catalyst with High Visible-Light-Driven Catalytic Activity and Photostability for Methylene Blue Degradation. *Applied Surface Science*, **295**, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.022>
- [52] Kim, W.J., Jang, E. and Park, T.J. (2017) Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of ZnS/g-C₃N₄ Type-II Hetero-Junction Nanocomposites Synthesized with Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, **419**, 159-164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.012>
- [53] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., *et al.* (2017) Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- [54] Sun, S. (2015) Recent Advances in Hybrid Cu₂O-Based Heterogeneous Nanostructures. *Nanoscale*, **7**, 10850-10882. <https://doi.org/10.1039/C5NR02178B>
- [55] Xiao, J., Xie, Y. and Cao, H. (2015) Organic Pollutants Removal in Wastewater by Heterogeneous Photocatalytic Ozonation. *Chemosphere*, **121**, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>
- [56] Barber, J. (2008) Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chemical Society Reviews*, **38**, 185-196. <https://doi.org/10.1039/B802262N>
- [57] Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.R., *et al.* (2011) Crystal Structure of Oxygen-Evolving Photosystem II at a Resolution of 1.9 Å. *Nature*, **473**, 55-60. <https://doi.org/10.1038/nature09913>
- [58] Li, H., Tu, W., Zhou, Y., *et al.* (2016) Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1500389. <https://doi.org/10.1002/adv.201500389>
- [59] Kudo, A. (2011) Z-Scheme Photocatalyst Systems for Water Splitting under Visible Light Irradiation. *MRS Bulletin*, **36**, 32-38. <https://doi.org/10.1557/mrs.2010.3>
- [60] Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., *et al.* (2006) All-Solid-State Z-Scheme in CdS-Au-TiO₂ Three-Component Nanoheterojunction System. *Nature Materials*, **5**, 782-786. <https://doi.org/10.1038/nmat1734>

- [61] Wu, F., Li, X., Liu, W., *et al.* (2017) Highly Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over the Indirect All-Solid-State Z-Scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂ Nanoheterojunctions. *Applied Surface Science*, **405**, 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.285>
- [62] Wang, P., Wang, J., Wang, X., *et al.* (2015) Cu₂O-rGO-CuO Composite: An Effective Z-Scheme Visible-Light Photocatalyst. *Current Nanoscience*, **11**, 462-469. <https://doi.org/10.2174/1573413711666150130195210>
- [63] Jiang, Z., Pan, J., Wang, B., *et al.* (2018) Two Dimensional Z-Scheme AgCl/Ag/CaTiO₃ Nano-Heterojunctions for Photocatalytic Hydrogen Production Enhancement. *Applied Surface Science*, **436**, 519-526. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.065>
- [64] Takayama, T., Sato, K., Fujimura, T., *et al.* (2017) Photocatalytic CO₂ Reduction Using Water as an Electron Donor by a Powdered Z-Scheme System Consisting of Metal Sulfide and an RGO-TiO₂ Composite. *Faraday Discussions*, **198**, 397-407. <https://doi.org/10.1039/C6FD00215C>
- [65] Bafaqeer, A., Tahir, M., Ali Khan, A., *et al.* (2019) Indirect Z-Scheme Assembly of 2D ZnV₂O₆/rGO/g-C₃N₄ Nanosheets with rGO/pCN as Solid-State Electron Mediators toward Visible-Light-Enhanced CO₂ Reduction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 8612-8624. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06053>
- [66] Wang, X., Liu, G., Chen, Z., *et al.* (2009) Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution by Prolonging the Lifetime of Carriers in ZnO/CdS Heterostructures. *Chemical Communications*, **23**, 3452-3454. <https://doi.org/10.1039/b904668b>
- [67] Liu, G., Wang, L., Yang, H., *et al.* (2010) Titania-Based Photocatalysts-Crystal Growth, Doping and Heterostructuring. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 831-843. <https://doi.org/10.1039/B909930A>
- [68] Yu, J., Wang, S., Low, J., *et al.* (2013) Enhanced Photocatalytic Performance of Direct Z-Scheme g-C₃N₄-TiO₂ Photocatalysts for the Decomposition of Formaldehyde in Air. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 16883-16890. <https://doi.org/10.1039/c3cp53131g>
- [69] Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., *et al.* (2018) Direct Z-Scheme Photocatalysts: Principles, Synthesis, and Applications. *Materials Today*, **21**, 1042-1063. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>
- [70] Zhu, B., Xia, P., Li, Y., *et al.* (2017) Fabrication and Photocatalytic Activity Enhanced Mechanism of Direct Z-Scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ Photocatalyst. *Applied Surface Science*, **391**, 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.104>
- [71] Qi, K., Cheng, B., Yu, J., *et al.* (2017) A Review on TiO₂-Based Z-Scheme Photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**, 1936-1955. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62962-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62962-0)
- [72] Ding, N., Zhang, L., Zhang, H., *et al.* (2017) Microwave-Assisted Synthesis of ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalysts for Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Catalysis Communications*, **100**, 173-177. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.050>
- [73] Guo, F., Cai, Y., Guan, W., *et al.* (2017) Graphite Carbon Nitride/ZnIn₂S₄ Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance for Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **110**, 370-378. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.07.001>