

分类号: X703

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210620135

新型 PDINH 基复合光催化材料的制备及其性能研究

Preparation and performance study of novel PDINH-based composite
photocatalytic materials

学生姓名: 鄢荣康

指导教师: 唐海 (教授)

专 业: 环境科学与工程

研究方向: 环境功能材料与污染治理

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 鄂荣康

日期： 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 __ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：鄢荣康

指导教师签名：唐海

日期：2024年5月29日

日期：2024年5月29日

新型 PDINH 基复合光催化材料的制备及其性能研究

摘要

光催化技术因其环境友好、成本低廉、操作简单等诸多优点而备受关注，特别是在处理有机废水方面发挥着重要作用。然而，为了进一步提升光催化技术的效率和应用范围，迫切需要开发高性能光催化材料，这成为光催化技术发展领域的重中之重。

茈 3, 4, 9, 10-四甲酰二亚胺（PDINH）材料由于其在可见光下优异的载流子迁移速率、光热稳定性和电子亲和性而得到了人们的广泛研究。然而单一 PDINH 材料由于电子空穴对的较高复合率、宽带隙以及较低的光生电子迁移速率，使其在实际的污染物降解过程中表现出较差的光催化活性。因此，对于提高光催化材料的载流子迁移速率以及缓解电子空穴对的复合率成为当前人们研究的重点。其中，异质结的构建是当前提高光催化材料性能的重要策略。因此，本研究通过构建一系列 PDINH 基异质结光催化材料来实现对污染物处理性能的提升，研究内容如下：

（1）通过静电相互作用制备了II型 FePc/PDINH 异质结光催化剂，并对其光催化降解性能和机理进行了探讨。在最佳反应条件下，FePc/PDINH 光催化剂在 30 min 内对苯酚的降解率达到 95.7%，降解率分别是单一 PDINH 和 FePc 的 13.6 倍和 248.8 倍。光电流响应实验和光致发光光谱结果表明，由于II型异质结的形成，阻碍了电子-

空穴对的复合，提高了光生载流子的迁移速率。猝灭实验和电子顺磁共振波谱结果表明， $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 是参与苯酚降解的主要自由基。此外，一些常见的共存阴离子显著抑制了苯酚的降解。DFT 计算和 Zeta 电位实验证实了 FePc 和 PDINH 之间的静电相互作用增强了光催化活性。这使得界面上的电子转移显著，并有效促进了界面电荷的迁移和分离。本研究为 PDINH 基光催化复合材料降解有机污染物提供了一种新的设计思路。

(2) 通过溶剂法制备了 Z 型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 异质结吸附光催化剂，并对其吸附光催化机理进行了研究。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对 MO 的去除率达到 93%，远高于单一 PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。并且由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的正表面电荷，使其对阴离子染料 AO7（100%）和 MO（93%）的降解率远高于阳离子染料 CV（70%）。光电流响应实验和 EIS 图谱证实了 Z 型异质结的形成使得复合材料的光生载流子迁移速率得到明显提高。光致发光光谱证实了异质结的形成有效阻碍了电子-空穴对的复合。BET 表征结果表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 拥有更高的比表面积，提高了复合材料对污染物的吸附性能。活性物种捕获实验证明， h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是光催化过程中参与污染物降解的主要自由基。DFT 计算证明了静电相互作用使得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 紧密吸附在 PDINH 表面。本研究为 PDINH 基吸附光催化剂去除有机污染物的研究提供了新的研究思路。

关键词：PDINH，FePc， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，光催化，异质结

PREPARATION AND PERFORMANCE STUDY OF NOVEL PDINH-BASED COMPOSITE PHOTOCATALYTIC MATERIALS

ABSTRACT

Photocatalytic technology has attracted considerable attention due to its many advantages, such as environmental friendliness, low cost, and ease of operation, especially in the treatment of organic wastewater. However, to further enhance the efficiency and scope of application of photocatalytic technology, there is an urgent need to develop high-performance photocatalytic materials, which has become paramount in the development of photocatalytic technology.

Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide (PDINH) materials have received extensive research attention due to their excellent charge carrier migration rate, photothermal stability, and electron affinity under visible light. However, the high recombination rate of electron-hole pairs, wide bandgap, and lower photogenerated electron migration rate of single PDINH materials result in poor photocatalytic activity in the degradation of pollutants in practical applications. Therefore, improving the charge

carrier migration rate of photocatalytic materials and alleviating the recombination rate of electron-hole pairs have become a focus of current research. Among these strategies, the construction of heterojunctions is an important approach to enhance the performance of photocatalytic materials. Therefore, this study aimed to enhance the performance of pollutant treatment by constructing a series of PDINH-based heterojunction photocatalytic materials. The research contents are as follows:

(1) II-type FePc/PDINH heterojunction photocatalyst was prepared via electrostatic interaction, and its photocatalytic degradation performance and mechanism were investigated. Under the optimal reaction conditions, the degradation rate of phenol reached 95.7% within 30 min using FePc/PDINH photocatalyst, which was 13.6 times and 248.8 times higher compared to single PDINH and FePc, respectively. Photocurrent response experiments and photoluminescence spectra indicated that the formation of II-type heterojunction inhibited the recombination of electron-hole pairs and enhanced the migration rate of photogenerated charge carriers. Quenching experiments and electron paramagnetic resonance spectra results demonstrated that $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ were the primary reactive oxygen species involved in phenol degradation. Furthermore, some common coexisting anions significantly inhibited phenol degradation. Density functional theory (DFT) calculations and

Zeta potential experiments confirmed that the electrostatic interactions between FePc and PDINH enhanced the photocatalytic activity, leading to significant electron transfer at the interface and effectively promoting the migration and separation of interface charges. This study provides a new design strategy for PDINH-based photocatalytic composite materials for the degradation of organic pollutants.

(2) Z-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x}/\text{PDINH}$ heterojunction adsorption photocatalyst was prepared via solvent method, and its adsorption photocatalytic mechanism was investigated. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15}/\text{PDINH}$ achieved a removal rate of 93% for MO, significantly higher than single PDINH and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Furthermore, due to the positive surface charge of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15}/\text{PDINH}$, its degradation efficiency towards anionic dyes AO7 (100%) and MO (93%) was significantly higher than that towards cationic dye CV (70%). Photocurrent response experiments and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed that the formation of a Z-type heterojunction led to a noticeable enhancement in the migration rate of photogenerated charge carriers in the composite material. Photoluminescence spectra confirmed that the formation of the heterojunction effectively hindered the recombination of electron-hole pairs. BET experiments demonstrated that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15}/\text{PDINH}$ possessed a higher specific surface area, thereby improving the adsorption performance of the composite material towards pollutants. Species

trapping experiments confirmed that h^+ , $\cdot O_2^-$ and $\cdot OH$ were the main reactive species involved in the photocatalytic degradation process. Density functional theory (DFT) calculations demonstrated that electrostatic interactions resulted in the tight adsorption of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the surface of PDINH. This study provides new insights for the removal of organic pollutants using PDINH-based adsorption photocatalysts.

Supervised by Prof. Tang Hai

KEYWORDS: PDINH, FePc, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Photocatalysis,
Heterojunction

目录

摘要	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 前言	1
1.2 光催化技术简介	1
1.2.1 光催化技术的发展	1
1.2.2 光催化机理	2
1.2.3 光催化性能的影响因素	3
1.2.4 光催化材料介绍	4
1.2.5 改善光催化性能的主要策略	5
1.2.6 光催化技术的应用	8
1.2.7 光催化技术降解苯酚	9
1.2.8 光催化技术降解偶氮染料废水	9
1.3 PDI 基光催化材料.....	9
1.3.1 PDI 基光催化材料发展史	9
1.3.2 PDI 基光催化材料改性方法	10
1.3.3 PDINH 光催化材料简介	12
1.4 MPcs 光催化材料.....	12
1.4.1 MPcs 光催化材料发展史	12
1.4.2 MPcs 光催化材料改性方法	14
1.4.3 FePc 光催化材料简介	15
1.5 α -Fe ₂ O ₃ 材料研究进展	16
1.6 本课题的研究意义与技术路线.....	17
第 2 章 静电相互作用制备 II 型 FePc/PDINH 异质结光催化剂降解苯酚.....	19
2.1 引言	19
2.2 实验部分	20
2.2.1 实验试剂及仪器	20
2.2.2 FePc/PDINH 光催化剂的合成	22
2.3 FePc/PDINH 光催化剂表征方法.....	23

2.3.1 X 射线衍射仪.....	23
2.3.2 傅里叶变换红外光谱	23
2.3.3 X 射线光电子能谱.....	24
2.3.4 扫描电子显微镜	24
2.3.5 透射电镜	24
2.3.6 紫外-可见漫反射分光光度计	25
2.3.7 Zeta 电位仪	25
2.3.8 光致发光光谱	25
2.3.9 电子顺磁共振谱	26
2.3.10 电化学工作站	26
2.3.11 密度泛函理论 (DFT) 计算.....	26
2.4 光催化评价装置.....	27
2.4.1 光催化降解苯酚	27
2.4.2 活性物种捕获实验评价	27
2.4.3 可重复使用性评价	28
2.5 结果与讨论.....	28
2.5.1 材料的表征	28
2.5.2 苯酚的光催化降解实验	32
2.5.3 初始 pH 和共存离子对苯酚降解的影响.....	34
2.5.4 光催化剂的可重复使用性	36
2.5.5 光催化反应机理	37
2.6 小结.....	40
第 3 章 α -Fe ₂ O ₃ -x/PDINH 吸附光催化剂的制备及强化降解阴离子染料废水	41
3.1 引言	41
3.2 实验部分	42
3.2.1 实验试剂及仪器	42
3.2.2 α -Fe ₂ O ₃ -x/PDINH 吸附光催化剂的合成	42
3.3 测试与表征.....	43
3.3.1 X 射线衍射仪.....	43
3.3.2 傅里叶变换红外光谱	43
2.3.3 X 射线光电子能谱.....	43
3.3.4 扫描电子显微镜	43

3.3.5 比表面积测试	43
3.3.6 紫外-可见漫反射分光光度计	44
3.3.7 Zeta 电位仪	44
3.3.8 光致发光光谱	44
3.3.9 电化学工作站	44
3.3.10 密度泛函理论 (DFT) 计算	44
3.4 光催化评价装置	44
3.4.1 光催化降解偶氮染料	44
3.4.2 活性物种捕获实验评价	44
3.4.3 可重复使用性评价	44
3.5 结果与讨论	44
3.5.1 形貌和孔径分布	44
3.5.2 Zeta 电位和 DFT 计算	46
3.5.3 表面化学组成	47
3.5.4 能带位置	49
3.5.5 光生载流子分离与迁移的表征	50
3.6 光催化降解实验	51
3.7 吸附光催化机理	53
3.8 小结	55
第 4 章 结论与展望	56
4.1 结论	56
4.2 展望	57
参考文献	58
攻读学位期间发表的学术论文目录	73
致谢	74

第 1 章 绪论

1.1 前言

随着工业化和城市化的快速发展，水体污染问题日益加剧^[1, 2]。工业有机废水的排放不仅对饮用水、农业灌溉和渔业生产等方面造成了严重影响，还导致许多水生生物的死亡和栖息地的破坏。因此，解决工业有机废水污染的问题刻不容缓，需要采取有效的措施去除废水中的有机污染物，以改善水质^[3]。光催化技术作为一种新兴的环境治理技术，近年来受到了广泛的关注和研究^[4, 5]。在光催化降解污染物的过程中，光催化材料起到了主要作用，因此对高性能的光催化材料的开发是光催化技术发展的重中之重^[6]。光催化剂通过光照在其表面产生光生电子（ e^- ）和空穴（ h^+ ），从而引发氧化还原反应^[7]。单一光催化剂由于其较宽的禁带宽度以及光生载流子较高的复合率，在实际使用中通常表现出较差的光催化性能^[8]。因此，当前人们主要通过掺杂金属元素^[9]、构建异质结^[10]、晶面调控^[11]等方法提高光催化材料的性能。与传统的污水处理方法相比，光催化技术具有环境友好、成本低廉、易于操作等优点，这些特点使光催化技术在环境保护领域具有广阔的发展前景^[12, 13]。

1.2 光催化技术简介

1.2.1 光催化技术的发展

1967 年，藤岛昭教授在实验中发现，在紫外线照射下， TiO_2 电极可以将水分解为氢和氧，这被称为“本田-藤岛效应”。1972 年，他在《自然》杂志上发表了这一发现，标志着多相光催化新纪元的开始^[14]。1976 年，凯里等人发现，在紫外光照条件下，多氯联苯可以得到 TiO_2 的有效分解。这一发现是光催化缓解环境污染领域的开创性工作，得以深层次地推动了这一领域的研究^[15]。1977 年，横田等人发现 TiO_2 在光照条件下在丙烯环氧化反应中表现出光催化活性。这一发现进一步扩展了光催化的应用范围。1983 年，普鲁登和福利奥发现通过光催化可以降解各种有机污染物，扩展了其在环境污染治理领域的应用范围。

经过长期的研究，光催化技术在环境保护、传感器、太阳能电池等领域得到了人们广泛的应用，并且仍具有巨大的发展潜力^[16]。

1.2.2 光催化机理

当光催化剂吸收的光子能量等于或高于其带隙能量时，会导致电子从价带（VB）激发到导带（CB），从而在价带产生一个带正电荷的空穴（ h^+ ），在导带产生电子（ e^- ）。半导体中的氧化性的空穴与还原性的电子可以产生氧化还原反应^[17]。在大多数情况下，空穴与电子会与吸附在其表面的电子进行反应，形成自由基。光生电子与溶解氧之间的反应产生超氧自由基。同样地，在水环境中光生空穴与水分子的反应也会产生强氧化剂羟基自由基。催化剂表面产生的氧化物具有较高的反应性。因此，它们可以降解难降解的污染物，并将其转化为无害的化合物^[18]。

一般来说，光催化过程的基本步骤可以描述如下：首先，污染物从水介质中转移到光催化剂表面。其次，光催化剂表面被光子能量激活，导致电子从价带激发到导带。随后，污染物吸附在光催化剂的光子活化表面。光催化剂表面发生氧化还原反应。最后，中间化合物离开光催化剂表面并转移到本体溶液中^[19]。光催化反应机理如图 1-1 所示。

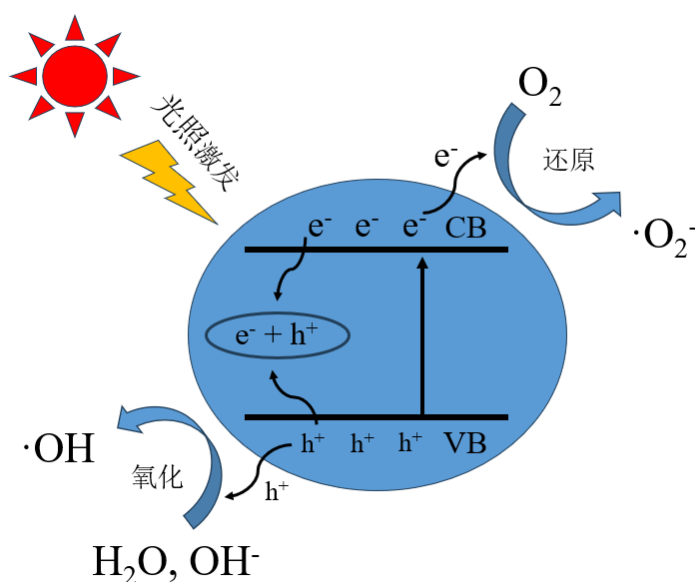


图 1-1 光催化反应机理

Figure 1-1 Photocatalytic reaction mechanism

1.2.3 光催化性能的影响因素

影响光催化性能的因素包括光催化材料本身的性能和添加量以及外部环境如反应溶液 pH 值、光照强度、反应温度和污染物浓度等。

1.2.3.1 能带结构

光催化作用需要光催化材料吸收的光线辐射的能量大于或等于半导体的禁带宽度，因此较高的带宽会导致光生电子难以被激发，较窄的带宽会导致电子和空穴更易复合。此外，光催化材料的价带和导带位置决定了光催化材料的氧化还原能力^[20]。

1.2.3.2 催化剂的表面积和形貌

催化剂的表面积越大，提供的活性位点就越多，从而增加了反应物与催化剂的接触机会。此外，具有高度结构化的催化剂表面，如纳米颗粒^[21]、纳米线^[22]或纳米片^[23]等，能够提供更多的光吸收和光生电荷分离位点，因此有助于提高光催化效率。

1.2.3.3 温度

反应环境中的温度可以影响催化剂的活性和反应物的扩散速率。一般情况下，适当提高温度可以增加反应物的扩散速率和催化剂的表面反应速率，从而提高光催化效率。然而，过高的温度可能会导致催化剂的热失活或副反应的增加，因此需要根据具体情况选择适当的温度^[24]。

1.2.3.4 环境气氛

反应环境中的气氛可以对光催化反应产生重要影响。例如，在氧气存在下进行的氧化反应通常需要氧气作为氧化剂^[25]。此外，气氛中存在的其他气体组分，如水蒸气、二氧化碳等^[26]，也可以对光催化反应产物的选择性和效率产生影响。

1.2.3.5 pH 值

溶液的 pH 值是一个重要的因素。不同的催化剂在特定的 pH 范围内可能表现出最佳的催化活性。因此，调节溶液的 pH 值可以优化光催化反应的效率^[27]。

1.2.3.6 溶剂选择

溶剂可以提供一个适当的反应环境，影响催化剂的分散。选择合适的溶剂可以提高催化剂的可溶性、稳定性和反应物的扩散速率，从而增加光催化效率。

此外，溶剂还可以通过其吸收和转移光能的能力来影响光催化效率。

1.2.3.7 溶液浓度

反应物的浓度可以影响反应物分子与催化剂表面的接触频率。较高的反应物浓度通常有利于提高光催化效率，但过高的浓度可能导致反应物之间的竞争吸附和副反应的增加。

1.2.3.8 光照强度

适当的光照强度是光催化反应中的关键因素。如果光照强度过低，催化剂无法吸收足够的光能进行激发，导致光催化效率低下。相反，过高的光照强度可能引发副反应，例如光热效应导致催化剂或反应物的温度升高，从而影响催化剂的活性和稳定性^[28]。

1.2.3.9 催化剂稳定性

在光催化反应过程中，催化剂可能会受到光照、反应物的吸附、高温等因素的影响。催化剂的稳定性直接影响其长期的催化活性和效率。稳定的催化剂能够保持其表面活性位点的可用性，并缓解因光照或其他环境因素引起的降解和损失。因此，选择具有较高稳定性的催化剂是实现长期高效光催化反应的关键^[29]。

1.2.4 光催化材料介绍

1.2.4.1 半导体光催化材料

半导体光催化材料是最常见和被广泛研究的一类光催化材料。其中最具代表性的是二氧化钛（ TiO_2 ）^[30]。半导体光催化材料的工作原理是通过光激发导致半导体表面产生电子-空穴对，然后利用这些光生载流子参与光催化反应。除了二氧化钛外，其他半导体材料如氧化锌（ ZnO ）^[31]、二硫化钼（ MoS_2 ）^[32]和氮化钛（ TiN ）^[33]等也被广泛研究和应用。

1.2.4.2 金属光催化材料

金属光催化材料是由金属纳米颗粒或金属复合材料构成的光催化材料。金属光催化材料通常以金属纳米颗粒为催化中心，通过吸收光能激发表面等离子体共振（SPR）效应来实现催化反应^[34]。常见的金属光催化材料包括银（ Ag ）^[35]、金（ Au ）^[36]、铜（ Cu ）^[37]等。金属光催化材料在光催化还原、光催化氧

化和有机合成等领域具有重要应用价值。

1.2.4.3 二维材料

二维材料是一类具有单原子或几原子层厚度的材料，具有独特的光电性能。其中,当前受到最广泛研究的热门材料是石墨烯（**Graphene**）^[38]，但还包括二硫化钼（**MoS₂**）^[39]、二硒化钼（**MoSe₂**）^[40]等。这些材料由于其特殊的结构和表面特性，具有较高的光催化活性和选择性，可应用于光电池、水分解和有机催化反应等领域。

1.2.4.4 金属有机骨架材料（MOF）

金属有机骨架材料是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键连接而成的晶态材料。**MOF** 具有多孔结构、高比表面积和具有较高可调控性等优点，使其成为光催化材料的理想选择。**MOF** 材料可以通过控制其组成和结构来实现光吸收、载流子传输和催化反应等过程，因此在环境净化、气体吸附和催化反应等方面具有广泛应用潜力^[41, 42]。

1.2.5 改善光催化性能的主要策略

1.2.5.1 异质结的构建

根据材料的能带结构和电荷转移方式，异质结可以进一步分为以下几种主要类型：

（1）**I 型异质结** I 型异质结是指两种材料的导带最高点和价带最低点都位于同一材料中的异质结构。在这种结构中，光生电子和空穴都会在同一材料中分离。

（2）**II 型异质结** II 型异质结是指两种材料的导带最高点和价带最低点位于不同材料中的异质结构。在这种结构中，光生电子和空穴被分离到不同的材料中，由于能带对齐的差异，电子和空穴在界面处会形成电场，导致电子和空穴被吸引到不同区域。这种异质结结构通常具有较长的载流子寿命和较低电子空穴复合速率^[43]。

（3）**III 型异质结** III 型异质结是指两种材料的导带最高点和价带最低点分别位于两种不同材料中，但两材料的能带位置不连续，因此无法起到电子空穴有效分离的作用^[17]。

(4) **p-n 异质结** p-n 异质结是由 p 型半导体和 n 型半导体组成的异质结构。在 p-n 结中, 导带和价带之间存在能带差, 形成内建电场。当施加电压或光照时, 这个内建电场会导致电子和空穴在异质结界面处分离, 并产生电流^[44]。p-n 异质结是半导体器件中最常见的结构, 例如二极管^[45]和太阳能电池^[46]。

(5) **Z 型异质结** Z 型异质结是一种特殊类型的异质结构, 其名称源于其能带结构呈现出"Z"字形。在 Z 型异质结中, 导带最高点和价带最低点分别位于两种不同材料中^[47]。这种特殊的能带结构使得 Z 型异质结在光催化领域^[48]和光电子器件^[49]中具有一些独特的性质和优势。Z 型异质结的能带结构导致光生电子和空穴在界面处发生强烈的能量耦合和迁移。在受到光照时, 光生电子和空穴在异质结界面发生俄歇过程, 电子从一种材料的导带跃迁到另一种材料的价带。这种电子和空穴的 Z 形传输路径提高了光生载流子分离和迁移的速率, 从而提高了光催化反应的效率^[50]。例如, Zhang 等人通过在 g-C₃N₄ 上原位锚定 Pt₆ NCs (CCN/Pt₆ NCs) 构建了一种新型的 Z 型异质结光催化剂, 以提高光催化析氢活性^[51]。Yin 等人采用静电自组装和溶剂热法制备了 Bi₂Sn₂O₇/PDIH Z 型异质结光催化剂, 用于诺氟沙星的降解^[52]。Wang 等人通过简单静电自组装方法制备了具有 Z 型异质结的新型 PCN-222/CsPbBr₃ 光催化复合材料^[53]。

异质结的构建是通过将不同材料或结构组合在一起, 以利用不同材料或结构之间的协同作用来改善光催化性能。异质结的构建可以提供额外的反应活性位点, 调节能带结构, 促进光生载流子的分离和迁移, 从而提高催化效率。下面将详细介绍几种常见的异质结构建策略。

(1) **核/壳结构** 核/壳结构的构建是将一种材料的核心包覆在另一种材料的外壳中, 形成核/壳异质结构。这种结构可以在界面上产生电荷分离效应, 同时提供更多的反应表面积。例如, Su 等人采用超声喷雾热解和化学浴沉积相结合的两步法制备了 CdS/ZnS 核壳材料。首先, 采用超声喷雾热解 (USP) 制备以 CdS 微粒 (MPs) 为核心的材料。随后, 通过 CBD 在 CdS 颗粒的表面形成 ZnS 外壳。与 CdS 或 ZnS 球形颗粒相比, 核壳结构表现出更强的光催化性能^[54]。

(2) **界面修饰** 界面修饰是在材料的表面引入一层外部修饰剂或催化剂, 形成修饰层与催化材料之间的界面。界面修饰可以调节催化材料的能带结构, 增强光催化活性。例如, Kanagaraj 等人分别通过溶胶-凝胶法和沉淀法合成了

SrTiO₃ 纳米立方体和三维介孔 BiOBr 催化剂。通过浸渍法合成了 SrTiO₃-BiOBr 异质结复合催化剂。PL 和 EIS 的结果表明, 复合光催化剂具有更低的电子空穴对复合率和更低的电子转移电阻, 使得光催化活性得到显著提高^[55]。

(3) **二维异质结构** 二维异质结构的构建是将两种不同的二维材料垂直叠加在一起形成异质界面。这种结构可以通过提高比表面积和载流子迁移速率来增强光催化性能。例如, Chen 等人采用简单的溶剂热法在 Ti₃C₂ MXene 上组装超薄 CdS NSs, 形成 2D/2D 结构。所获得的新型 2D/2D CdS NS@Ti₃C₂ MXene (CdS NS@Ti₃C₂) 复合材料在光催化制氢活性方面有显著提高。光催化性能的增强可归因于 CdS NSs 的超薄几何结构, 使载流子快速移动到 Ti₃C₂ MXene 表面参与光催化反应。此外, 2D/2D CdS NS@Ti₃C₂ 复合材料由于强烈的物理和电子耦合效应, 可以极大地改善光生载流子在异质结界面上的转移和分离^[56]。

1.2.5.2 引入缺陷

通过引入点缺陷、线缺陷和面缺陷等, 可以调节材料的电子结构, 提高光催化活性和稳定性^[57]。并且, 引入缺陷能够调节材料的光学特性, 拓宽其光吸收范围^[58]。例如, Dong 等人采用盐酸辅助水热剥离 BCN 制备了光催化活性增强的 U-CN 纳米片。HCl 的适度氧化使 CN 层破碎成小块, 有利于 BCN 的剥落。解理过程优先发生在选择性丰富的桥接 N 原子上, 导致有利缺陷的形成。借助于超薄纳米片结构和有利缺陷, 提高了光催化剂的光生电子-空穴对的分离效率以及光催化活性^[59]。缺陷还可以在材料表面或界面形成活性位点, 提供吸附和反应的场所。例如, Muñoz 等人报道了室温下用可控沉淀法合成氧化锌结构的研究。通过简单地改变合成溶剂和溶液的 pH 值, 获得了具有不同形貌、粒径和表面积的 ZnO 结构。其中, 针状形貌的形成是由于晶体的生长方向和位于表面的氧空位和间隙锌等晶体缺陷的存在。这些缺陷可以吸收 OH⁻离子和大气中的 O₂, 作为催化剂表面与有机污染物界面的活性中心, 这种特性对提高光催化活性具有重要意义^[60]。

1.2.5.3 元素掺杂

元素掺杂是改善光催化材料性能的常见策略。通过引入其他元素, 可以调节材料的光学、电子和化学特性。例如, Liu 等人采用简单的溶剂热法合成了 BiOBr 和 S 掺杂的 BiOBr。S 的掺杂改变了 BiOBr 的能带结构, 使其对光的吸

收进一步扩展到可见光区。并且 S-BiOBr 的带隙宽度更窄，因此对可见光的利用效率更高。S 掺杂还促进了光生载流子的分离，抑制了电子-空穴对的复合。使得 S-BiOBr 对布洛芬的去除率在 1 h 内可高达 78%^[61]。

1.2.5.4 晶面调控

调控材料的晶面可以改变其表面结构和活性位点，从而影响光催化性能。通过选择合适的晶面，可以提高光催化反应速率和选择性。例如，Sun 等人构建了一种新型三元 BiVO₄/CQDs/TPP 光催化剂。与单一 BiVO₄ 相比，BiVO₄/CQDs/TPP 的水氧化速率表现出较大的提高，这是由于 CQDs 作为电子介质在 TPP 和 BiVO₄ 之间促进了界面电子的转移，并且优先暴露了 BiVO₄ 的 (010) 晶面。与原始 BiVO₄ 相比，BiVO₄/CQDs/TPP 的 (010) 晶面更有利于水的氧化^[62]。

1.2.5.5 贵金属沉积

将贵金属纳米颗粒沉积在催化材料表面可以增强光吸收和光生载流子的分离，进而提高光催化性能。并且，贵金属纳米颗粒可以作为光生电子受体，并促进光生电荷的转移和催化反应。例如，Li 等人通过在 g-C₃N₄/rGO/TiO₂ 复合材料上沉积双金属 Pd-Cu 和单金属 Ag，构建了 g-C₃N₄(Pd-Cu)/rGO/TiO₂ 和 g-C₃N₄(Ag)/rGO/TiO₂ Z 型异质结光催化剂，在可见光下用于还原 NO₃⁻。与 g-C₃N₄(Ag)/rGO/TiO₂ 材料相比，g-C₃N₄(Pd-Cu)/rGO/TiO₂ 具有更好的 NO₃⁻ 还原性能和 TN 去除率，这归因于 Pd-Cu 富集了更多的电子，吸附了更多的 NO₃⁻。光电子首先将 NO₃⁻ 还原为 Cu 上的 NO₂⁻，然后将 NO₂⁻ 吸附在 Pd 表面还原为 N₂/NH₄⁺，因此有效提高了 NO₃⁻ 和 TN 的去除效率^[63]。

1.2.6 光催化技术的应用

光催化技术目前已经广泛应用于环境保护^[64]、能源生产^[65]和有机合成^[66]等领域。在环境保护方面，光催化剂如二氧化钛 (TiO₂) 可以通过吸收光能生成活性氧物种，有效降解废水中的有机污染物^[67]和空气中的有害气体^[68]。在能源生产方面，光催化技术可用于太阳能光催化水分解产氢^[69]。在有机合成领域，由于光催化反应在室温和常压下进行，具有更高的反应选择性和反应效率，可用于合成药物、染料和化学品^[70]。此外，光催化技术还可以应用于光催化杀菌

[71]和光传感器[72]等领域。

1.2.7 光催化技术降解苯酚

光催化技术在苯酚降解方面具有重要应用。苯酚是一种常见的芳香族有机污染物，广泛存在于工业废水和环境中^[73]，对人体和生态系统具有严重危害^[74]，人类暴露于较高剂量的酚类化合物中可能会导致呼吸系统问题，并伴有慢性影响，如流涎和厌食症^[75, 76]。目前，吸附法、化学混凝法、生物降解法等污水处理技术已被广泛应用于含酚类污染物的废水处理^[77-79]。光催化技术通过光照和光催化剂的协同作用产生自由基，能有效降解苯酚并将其转化为无害物质。例如，Meng 等人采用溶胶-凝胶一步法制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 系列光催化剂。镧的加入抑制了 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 的形成，提高了 BiFeO_3 的光催化性能。在模拟日光照射下，15% La 掺杂的 BiFeO_3 催化剂降解苯酚的光催化活性是未掺杂 BiFeO_3 的 3.4 倍，COD 去除率达到 81.53%^[80]。

1.2.8 光催化技术降解偶氮染料废水

偶氮染料废水是一种常见的工业废水，被广泛应用于造纸、纺织、皮革和印刷工业领域。当偶氮染料废水被排放到水源和土壤中时，会对环境造成严重污染，人体接触后会导致过敏反应或引发癌症^[81, 82]。目前，常规的偶氮染料处理方法包括吸附法^[83]、生物法^[84]、絮凝沉淀法^[85]、化学氧化法^[86]。但是由于偶氮染料的分子结构复杂，具有一定的溶解度和亲水性，并且部分偶氮染料具有较强的化学稳定性。因此通过常规方法处理偶氮染料面临选择性差、适用性有限的难点^[87]。而光催化技术通过利用光能和催化剂的协同作用，能够高效降解偶氮染料废水中的有机染料和其他污染物，将其转化为无害的化合物。这种技术具有高效、环境友好和可持续的特点，为解决偶氮染料废水治理问题提供了一种创新且有效的方法。

1.3 PDI 基光催化材料

1.3.1 PDI 基光催化材料发展史

PDI (Perylene Diimide) 是一种有机材料，广泛应用于光电子器件^[88]、太

太阳能电池^[89]、有机场效应晶体管（OFETs）^[90]、发光二极管（OLEDs）^[91]等领域。它具有良好的电子传输性能、高稳定性和优异的光学特性，使得它成为备受关注的材料之一^[92]。

PDI 于 1913 年被首次报道，后来被用作高性能颜料（如染料红 179）。这些颜料具有良好的化学稳定性、热稳定性和光稳定性^[93]。随后，PDI 在 20 世纪 80 年代和 90 年代逐渐引起了研究人员的兴趣，特别是在光电化学领域。在这一时期，研究人员开始合成更多种类的 PDI 衍生物，并对它们进行了更深入的物理和化学性质研究。研究表明，PDI 具有较高的光吸收系数和电荷传输率，这使得它成为一种潜在的有机半导体材料^[94, 95]。

近年来，随着对可再生能源和绿色能源的需求增加，PDI 材料在太阳能电池领域的应用引起了广泛关注。研究人员通过调控 PDI 材料的分子结构和界面工程，提高了 PDI 基太阳能电池的光电转换效率和稳定性^[96]。同时，由于其在可见光下优异的载流子迁移速率、光热稳定性和电子亲和性，PDI 材料还被引入了光催化领域^[97-101]。Robert 等人在 1997 年首次发现 PDI 分子可作为光敏剂，通过光诱导能量转移获得单线态氧，并能在特定 pH 范围内降解苯酚等某些酚类有机化合物^[102]。然而，由于其电子空穴对的较高复合率以及较低的导电性，单一 PDI 基光催化剂通常表现出较差的光催化性能^[103-108]。因此，近年来人们合成了例如 BN-PDI^[109]，BiOBr/Bi₄O₅Br₂/PDI^[110]，PDI/g-C₃N₄/TiO₂@Ti₃C₂^[105]，PDINH 桥接 NH₂-UIO-66(Zr)^[111]，Bi₂WO₆/自组装 PDI^[112]，PDINH/MIL-88A^[113]，和 PDI/MIL-101(Cr)^[114] 等新型 PDI 基光催化剂。结果表明，这些设计策略显著提高了光生载流子的迁移速率，降低了电子-空穴对的复合速率，从而实现了污染物的高性能降解。

1.3.2 PDI 基光催化材料改性方法

1.3.2.1 构建异质结

PDI（Perylene Diimide）基光催化材料的异质结构建是通过将 PDI 材料与其他具有优异光催化性能的材料复合，形成异质结构。这样的异质结构有助于促进光生载流子的分离和迁移，可以有效提高光催化性能。例如，Li 等人通过水浴加热法制备了新型的片状 BiOCl/PDI 光催化剂，通过简单的二次自组装即

可实现能带调控。通过二次自组装的 BiOCl/PDI-2 对苯酚、甲基橙和罗丹明 B 的去除率在可见光下比 BiOCl/PDI-1 高 8.0 %、3.4 % 和 27.8 %。这归因于 BiOCl/PDI-2 能带结构的优化,较窄的晶面间距和更强的可见光吸收性能^[115]。Xu 等人通过盐酸介导策略制备了新型 PDI/ZnFe₂O₄ 光催化剂。由于 PDI 的一维棒状结构,使得载流子更容易迁移到材料表面,提高了光催化能力。同时,PDI 与 ZnFe₂O₄ 之间形成 S 型异质结结构,降低了光生载流子复合率,进一步增强了光降解效果。研究表明,PDI/ZnFe₂O₄ 对 TC 的降解率是 PDI 的 9.18 倍,ZnFe₂O₄ 的 9.73 倍^[116]。

1.3.2.2 形貌调控

形貌调控是通过改变 PDI 材料的结构和形貌,调节其比表面积和光学性能,从而提高光催化性能。

(1) **薄膜形成** 将 PDI 材料制备成薄膜形态是一种形貌调控的重要方法。薄膜结构有助于优化光催化材料的结晶性,同时降低光催化反应过程中的电子空穴对的复合率,有利于光生载流子的传输。Dong 等人制备了一种新型可见光响应的自组装 PDI/rGO 复合薄膜。nano-PDI 与 rGO 之间的 π - π 相互作用调节了复合膜的能带结构和氧化还原电位,从而产生活性氧物种。实验表明,复合膜在 120 min 内对盐酸环丙沙星 (CIP) 的降解率为 94.31%^[117]。

(2) **纳米线或纳米片构建** 采用自组装等方法,可将 PDI 材料制备成纳米线或纳米片状。这种调控策略有助于提高 PDI 材料的电荷分离效率,以及提高载流子迁移速率。Sheng 等人通过对 PDI 材料进行自组装,成功合成了 PDI-phthalic 纳米片,其光催化苯酚降解率分别是自组装 PDI 和 g-C₃N₄ 的 3.0 倍和 29.0 倍。PDI-phthalic 纳米片结构的形成可归因于 PDI-phthalic 中邻羧基的位阻效应和氢键的增强。超薄纳米片缩短了电荷转移距离,从而有效提高了载流子的分离和迁移速率^[118]。

1.3.2.3 掺杂改性

掺杂改性是指在 PDI 材料中引入其他元素或化合物,以调节材料的能带结构和电子传输性质。掺杂改性的方法包括氮元素掺杂和金属离子掺杂等。Liu 等人通过在 PDI 自组装过程中选择 Fe_xCo_y-NG 作为生长底物,成功构建了基于 PDI 的有机半导体复合光催化剂。与单一 PDI 材料相比,这种复合光催化剂表

现出更大的比表面积和污染物吸附能力。双单原子锚定在氮掺杂石墨烯表面，增加了其光催化反应活性位点。实验表明， $\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{-NG/PDI}$ 对 BPA 的去除率接近 100%，分别是自组装 PDI 和 PDI 的 8.2 倍和 12.7 倍。这归因于氮掺杂石墨烯的高导电性使 PDI 产生的电子能够快速迁移到高度分散的 Fe、Co 原子上参与反应，并且 Fe、Co 原子之间的协同作用促进了电子的传递和对污染物的吸附^[119]。

1.3.3 PDINH 光催化材料简介

PDINH 有机光催化剂作为一种具有代表性的 n 型半导体，由于其具有适宜的能带结构，光热稳定性和电子亲和性而广受关注^[120, 121]。但是，由于单一 PDINH 受到光吸收性能较差、载流子复合快、电导率低等因素的限制，在实际使用中往往表现出较差的光催化性能。因此，人们采取了许多提高 PDINH 光催化活性的策略。例如，Xu 等人通过快速溶液分散法制备了 NDINH/PDINH 光催化剂，内电场的形成有效抑制了电子空穴对的复合，并提升了光生载流子的迁移速率^[122]。Ma 等人通过简单的原位生长法合成了一种新型 $\text{Cu}_2\text{O/PDINH}$ 异质结光催化剂，表现出优异的光催化抗菌性能^[123]。Li 等人通过高温煅烧自组装工艺合成了 PDINH/PCN-S 型异质结光催化剂，提高了光催化 H_2O_2 产率^[124]。从上述研究中可知，通过自组装和构建异质结等策略可以有效提高 PDINH 的光催化性能。

1.4 MPcs 光催化材料

1.4.1 MPcs 光催化材料发展史

1907 年 Braun 和 Tehemiac 两人在一次实验中偶然得到了一种蓝色物质，当时他们两人正在研究邻氰基苯甲酰胺的化学性质，当他们将这种无色的物质加热后得到了微量的蓝色物质，这就是现在被人们称为酞菁的化合物。1923 年 Diesbach 等人发现可以用邻二苄溴与氰化亚铜反应制得邻二苄腈，于是他们想用邻二溴苯与氰化亚铜反应来制备邻苯二腈。可实验结果出乎他们的意料，他们并未得到所期望的邻苯二腈，而是得到一种深蓝色的物质，并且产率达到 23%。这种蓝色物质就是现在被称为酞菁铜的化合物。至此，酞菁和金属酞菁

化合物被发现。直到 1929 年, 在英国的 ICI 公司的资助下, 英国伦敦大学的 Linstead 教授和他的合作者开始进行这类新物质的结构测定工作。1933 年他们用元素分析、质谱和氧化降解(分解产物确定为邻苯二甲酰亚胺)等手段测定了该类化合物的结构, Linstead 教授使用 phthalocyanine (Pc) 一词来描述这类新化合物^[125-127]。英国的 Robertson 教授于 1935 年首次通过 X 射线衍射方法证实了酞菁材料的分子结构^[128]。日本的 Robertson 教授等人于 1970 年首次通过电子显微镜获得了酞菁材料的分子级图片^[129]。

酞菁是一类大环化合物, 环内有一个空腔。中心腔内的两个氢原子可以被 70 多种元素取代, 包括几乎所有的金属元素和一部分非金属元素。酞菁环的配位数是四, 依金属的原子尺寸和氧化态, 一个或两个金属原子可以嵌入酞菁的中心腔内。如果金属趋向于更高的配位数, 金属酞菁的分子会呈角锥体, 四面体或八面体结构。铜系和镧系的金属酞菁呈现三明治型结构。

由于金属酞菁高度共轭的 18π 电子体系使其拥有较高的稳定性, 并且其较高的载流子迁移速率、光吸收性和较强的氧化还原能力^[130]使它在传感器^[131]、太阳能电池^[132]以及发光材料^[133]等领域一直受到广泛的研究。Kumar 等人通过热升华将 ttb-CuPc 沉积在 QCM 电极上, 产生纯净均匀的薄膜。利用接枝在 CuPc 外围接枝的叔丁基 (ttb) 取代基的大表面积, 增强了基于 MPc 的石英晶体微天平 (QCM) 传感器的 BTX 传感性能。与基于 CuPc 的传感器相比, 基于 ttb-CuPc 的 QCM 传感器的响应放大了约 4 倍^[134]。Guo 等人报道了两种新型不对称金属酞菁 $\text{ZnPcNO}_2\text{-OPh}$ 和 $\text{CuPcNO}_2\text{-OPh}$ 。它们作为无掺杂的空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中。两者均具有良好的溶解性、较强的光吸收性能和热稳定性, 并且拥有较高的功率转换效率(PCE)^[135]。

但是, 金属酞菁在光催化领域的研究却相对较少。这是由于金属酞菁在实际应用过程中存在易于团聚以及电子空穴对复合率较高等问题。为此, 人们采取了诸多策略来解决上述问题。Lü 等人通过用四支链 ZnPc 配体部分取代原始的 4,4'-联苯二羧酸 (BPDC) 配体, 成功地将 ZnPc 部分掺入 UiO-67 的孔基质中。与单一光催化剂相比, UiO-67-ZnPc 在可见光下对萘酚的有氧氧化表现出较高的光催化活性和稳定性。这归因于将部分原始有机配体替换为多支 MPc 基团, 从而成功地缓解了 MPc 的较强团聚性。电化学实验证明, 复合材料的电子迁移

速率得到了较大提高, 进一步增强了其光催化性能^[136]。Mukherjee 等人通过简单的化学方法合成了 CuPc/RGO 纳米复合材料。光催化实验表明, CuPc/RGO 纳米复合材料对罗丹明 B 的降解效率为 87%, 远高于单一 CuPc 的 28%。这归因于二维平面 π 共轭结构使石墨烯成为一种良好的受体材料, 降低了电子-空穴对的复合率, 并且其优异的导电性进一步提高了光生载流子的迁移速率^[137]。

1.4.2 MPcs 光催化材料改性方法

1.4.2.1 构建异质结

通过形成 II 型或 Z 型异质结可以有效提高光生载流子迁移速率, 降低电子空穴对的复合率。同时, 金属酞菁的负载能有效缓解单一酞菁材料在溶液中易于团聚的问题。Miao 等人通过将 CoPc 负载在硼掺杂的银耳状分层 CN 表面, 合成了一种新型 $B_xHCN-Co_y$ 异质结光催化剂, 在模拟阳光下表现出显著的光催化活性。这归因于 CoPc 的修饰和 CN 独特的银耳状结构的协同作用, 扩大了 B_xHCN 的可见光利用率。同时, 异质结的形成降低了电子空穴对复合率, 提高了载流子迁移速率, 进一步提高了光催化活性^[138]。Li 等人设计了一种新型 Z 型 CoPc/ Bi_2WO_6 异质结光催化剂。 Bi_2WO_6 和 CoPc 之间的 Co-O-W 键和内置电场促进了从 Bi_2WO_6 到 CoPc 的级联 Z 型异质结电荷转移体系, 从而促进了电荷分离并保持了高氧化还原电位。同时, CoPc 的 Co- $N_4(II)$ 位点可以捕获更多从 CoPc/ Bi_2WO_6 复合材料迁移的光生电子, 这有利于电子向 O_2 转移, 生成 $\cdot O_2^-$ 。与原始 Bi_2WO_6 相比, 所制备的光催化剂具有更高的光催化活性和更低的有毒副产物 NO_2 (< 6 ppb) 的生成^[139]。

1.4.2.2 形貌调控

形貌调控能够有效地调节催化剂的形貌与表面性质, 因此当前被广泛应用于金属酞菁复合材料的构建。例如, Zhang 等人采用简单固相反应法制备了一种新型高效的 Z 型 CdS/FePc 核壳纳米复合材料。核壳结构的形成提高了复合材料的光催化活性以及稳定性。经过 4 次光催化循环后, CdS/FePc 复合材料的光催化产氢率仍为第一次循环的 92.3%。这归因于 Z 型异质结的形成有效提高了光生载流子的分离效率。此外, FePc 扩大了 CdS 的可见光吸收范围, 并且核壳结构的构建提高了复合材料的比表面积, 有利于光生载流子在界面处的分离^[140]。

Liu 等人制备了一种新型具有空间分隔结构的杂化空心球体 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{TiO}_2\text{-g-ZnTAPc}$ ，用于还原 Cr(VI) 和去除有机污染物。在这种结构中， ZnTAPc 接枝在 TiO_2 的外表面上作为主要的可见光吸收剂，在其内表面附着有 Cu_2O 用于散射光的二次吸收。 Cu_2O 和 ZnTAPc 的协同作用扩大了从紫外线到可见光区域的光响应并增强了光催化活性。同时， $\text{TiO}_2\text{-g-ZnTAPc}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ p-n 异质结基于紧密匹配的能带结构，因此更有效地促进了电子-空穴对的分离^[141]。

1.4.3 FePc 光催化材料简介

酞菁亚铁的研究可以追溯到 20 世纪初，当时人们对酞菁类化合物的合成和性质进行了广泛的探索。随着对其结构和性质的进一步理解，人们开始探索将金属原子引入酞菁分子中，形成有机金属配合物，以期改善其性能和拓展其应用。

其中， FePc 分子由一个中心铁原子与四个吡啶环相连接而成，形成类似于大平面环状的结构。铁原子与吡啶环之间通过共价键连接，形成稳定的分子结构。 FePc 分子内的铁原子可以提供或接受电子，使其具有良好的电荷转移性质。这使得 FePc 在电子传输和催化反应中具有重要作用。

近年来，随着能源、环境和生物医学等领域的需求不断增加，对 FePc 的研究也得到了进一步拓展。在光伏材料领域，人们致力于利用 FePc 的光电性能制备高效的有机太阳能电池和光电探测器。在生物医学领域，由于 FePc 具有良好的荧光性质和生物相容性，因此被广泛应用于生物医学成像。 FePc 基的荧光探针可以用于细胞成像、组织标记和生物分子检测等，有助于实现对生物体内结构的非侵入式检测和成像。此外， FePc 在光催化领域也受到了人们广泛的关注。Qian 等人通过表面羟基诱导组装，构建了具有高速电子传输通道的双反应中心 $\text{ZnO}@\text{FePc}$ 光催化剂。在模拟阳光下， $\text{ZnO}@\text{FePc}$ 对布洛芬的降解表现出优异的性能，反应 10 min 的降解率大于 90%。这主要归功于 $\text{ZnO}@\text{FePc}$ 双反应中心之间的协同作用^[142]。Li 等人通过羟基诱导使 FePc 均匀地组装在多孔 WO_3 上，可控地合成了新型 Z 型酞菁铁 (FePc) /多孔 WO_3 纳米复合材料。 0.8FePc/P-WO_3 复合材料在还原 CO_2 方面表现出比单一 WO_3 高 8 倍的光催化活性，这主要归因于其比表面积的增加、电荷分离的增强和可见光利用率的提高^[143]。

1.5 α -Fe₂O₃ 材料研究进展

α -Fe₂O₃，也称为红晶体、赤铁矿，是铁的氧化物之一，具有重要的应用价值。20 世纪 50 年代至 70 年代， α -Fe₂O₃ 主要应用于磁性材料^[144]、颜料^[145]等领域。然而，由于纳米技术的兴起，人们开始将注意力转向 α -Fe₂O₃ 的纳米结构与性能调控方面的研究^[146, 147]。

1990 年代至今，随着纳米材料研究的深入，人们通过溶液法、气相沉积、热分解、水热法等方法合成了各种形貌的 α -Fe₂O₃ 纳米结构，如纳米粒子、纳米线、纳米片等^[148-151]。这些纳米结构具有较大的比表面积和优异的物理化学性能，使得 α -Fe₂O₃ 在能源存储与转换、催化和生物医学等领域得到了广泛应用^[152-154]。

α -Fe₂O₃ 具有较窄的禁带宽度以及良好的光吸收性能，使其成为一种潜在的光催化材料。因此，近年来 α -Fe₂O₃ 在光催化领域也受到了广泛的研究，主要集中在光分解^[155]、有机污染物降解^[156]、CO₂ 还原^[157]等方面。研究表明，通过结构调控、表面修饰和复合材料构建等策略，可以有效提高 α -Fe₂O₃ 的光催化性能。例如，Yang 等人通过 NaBH₄ 还原 FeCl₃ 溶液制备了 Fe@Fe₂O₃ 核壳纳米材料，用于橙黄 II 的降解。实验结果表明，样品在强酸性和强碱性条件下均具有良好的适用性，5 min 内降解效率可达 90% 以上。这归因于零价铁内核与 Fe@Fe₂O₃ 材料表面的氧化铁外壳之间发生电子转移，加速了 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的转化率，增加了活性氧自由基的产量^[158]。Chomkitichai 等人采用水热法和浸渍法制备了银纳米颗粒修饰的 α -Fe₂O₃ 复合光催化剂。负载银纳米颗粒能有效提高 α -Fe₂O₃ 的光催化活性。实验结果表明，在相同的反应条件下，5.0 wt% Ag 负载 α -Fe₂O₃ 复合光催化剂表现出最强的光催化活性。在 150 min 内，复合光催化剂对 MB 的降解率为 68.6%^[159]。此外，Alamgholiloo 等人首次制备了一种新型的 Z 型 Fe₂O₃/CNT/MIL 异质结光催化剂，并将其用于 OFX 的光降解。OFX 在 65 min 内的光降解率达到 99.3%，这主要归因于 α -Fe₂O₃ 和 NH₂-MIL-125 的引入可以显著促进光生电子-空穴对的分离。此外，负载 SWCNTs 可以提高 α -Fe₂O₃ 和 NH₂-MIL-125 的电导率，从而进一步提高光降解活性^[160]。

目前来看， α -Fe₂O₃ 的发展仍然面临着挑战，如光电转换效率低、光催化活

性不稳定等问题，因此需要进一步深入研究，以期实现其在环境治理和可再生能源等方面的实际应用。

1.6 本课题的研究意义与技术路线

尽管光催化技术在污染物处理过程中拥有操作简单、环境友好等优点，但是由于光催化反应过程中电子空穴对的复合以及光生载流子的迁移速率的限制，使得光催化技术在实际应用中还存在着一定的局限性。因此，本文通过构建异质结的策略来解决上述问题。

首先，通过静电相互作用制备了 FePc/PDINH II 型异质结光催化剂。利用 XRD、FTIR、XPS 等研究光催化剂的化学组成。通过 SEM、TEM 等研究了光催化剂的形貌结构，通过 UV-Vis DRS 和 VB-XPS 计算出了光催化剂的能带位置。通过电化学测试研究了光催化剂中光生载流子的迁移速率差异。利用光催化反应仪研究了光催化材料对目标污染物的光催化降解性能以及可重复使用性。通过 EPR 研究了光催化过程中的主要自由基，并结合 DFT 计算探讨了光催化反应机理。结果表明，异质结构的形成大大提升了光生载流子的迁移速率，降低了电子空穴对的复合率，并且 FePc 在 PDINH 上的均匀负载极大改善了单一 FePc 在光催化反应中易于团聚的问题。

其次，通过将光催化与吸附功能相结合，设计出了一种新型 α -Fe₂O₃/PDINH 吸附-光催化复合材料。利用 SEM、XRD、FTIR、XPS 等研究了材料的形貌结构和化学组成。通过 BET 研究了材料的比表面积、孔隙体积和孔径。通过 Zeta 电位研究了材料表面电荷。通过吸附光催化实验研究了材料的吸附性能和光催化性能。通过荧光光谱和电化学测试研究了材料的电子空穴对复合率和光生载流子迁移速率。研究表明，吸附和光催化相结合的双功能复合材料大大提升了对目标污染物的去除能力。技术路线见图 1-2。

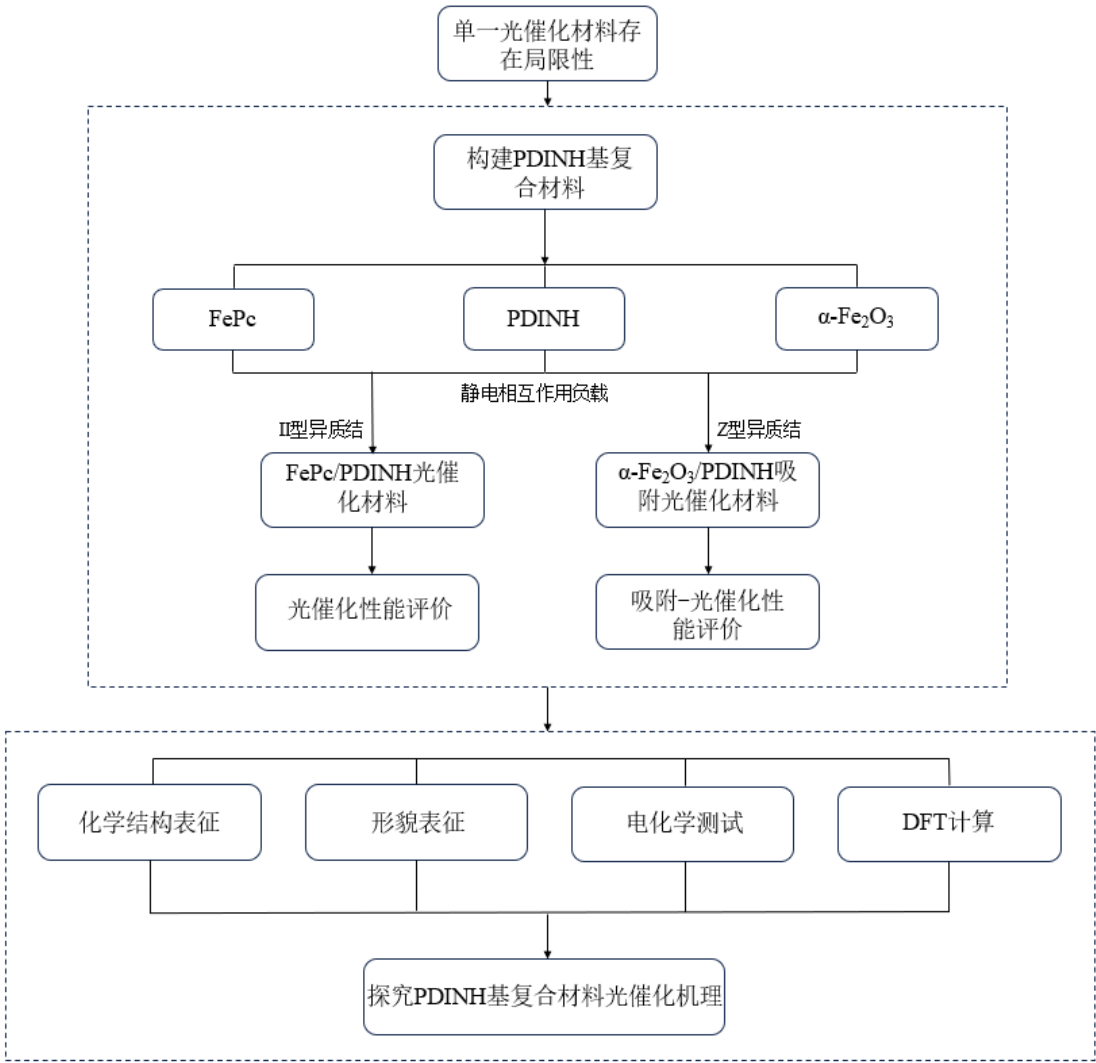


图 1-2 技术路线

Figure 1-2 Technical Scheme

第2章 静电相互作用制备II型FePc/PDINH异质结光催化剂降解苯酚

2.1 引言

苯酚及其衍生物在工业生产中被广泛的应用，如化学合成和医药。然而，这些化合物对环境危害极大，已被美国环境保护署（EPA）列为优先控制污染物。^[161-163]目前，吸附法、化学混凝法、生物降解法等污水处理技术已被广泛应用于含酚类污染物的废水处理^[77-79]。光催化技术因其环境友好、成本低廉而成为最有前途的技术之一。在过去的几年里，人们在开发新型光催化剂方面做了很多努力，例如层状光催化纳米材料和单原子光催化剂^[164, 165]。其中，有机光催化剂因其成本低、光吸收强、比表面积大等优点而受到人们的关注^[166]。遗憾的是，由于其固有的宽带隙（例如g-C₃N₄为2.66 eV），光生载流子迁移速度较慢，以及电子-空穴对的复合速率较快等缺点，有机光催化剂的性能仍然远远落后于实际应用的要求^[167-169]。

异质结的特殊能带结构可促进光生电子和空穴的有效分离，从而大大降低了电子-空穴对的复合率，因此通过构建异质结提高光催化效率的策略在近年来得到了广泛的研究。例如，jiang等人采用原位生长法制备了一系列SnIn₄S₈/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S (SIS/MCS) type-II异质结构光催化剂^[170]。Zhang等人采用超声自组装工艺，设计并制备了具有3D/2D结构的ZnIn₂S₄/BiFeO₃ S型异质结光催化剂^[171]。Yao等人制备了改进的全光谱响应CuWO₄/BiOBr:Yb³⁺, Er³⁺ (CW/BYE) Z-scheme异质结光催化剂^[172]。以上研究都通过异质结的构建抑制了电子-空穴对的复合，有效地提高了光催化性能。

花二酰亚胺（perylene diimide, PDI）基材料由于其可见光下优异的载流子迁移速率、光热稳定性和电子亲和性而被引入光催化领域^[97-101]。然而，由于其电子空穴对的较高复合率以及较低的导电性，单一PDI基光催化剂通常表现出较差的光催化性能^[103-108]。近年来人们合成了例如BN-PDI^[109]，BiOBr/Bi₄O₅Br₂/PDI^[110]，PDI/g-C₃N₄/TiO₂@Ti₃C₂^[105]，PDINH桥接NH₂-UIO-

66(Zr)^[111] , Bi₂WO₆/ 自 组 装 PDI^[112] , PDINH/MIL-88A^[113] , 和 PDI/MIL-101(Cr)^[114]等新型PDI基光催化剂。结果表明, 该设计策略显著提高了光生载流子的迁移速率, 降低了电子-空穴对的复合速率, 从而实现了污染物的高性能降解。

金属酞菁(MPc)具有广泛的可见红外光谱响应和诱导电子定向转移的独特特性, 是近年来在光催化领域得到迅速发展的典型光敏剂^[173, 174]。然而, π - π 堆积会导致MPc发生聚集, 因此单一MPc通常会表现出较差的光催化活性^[175, 176]。许多研究通过使MPc均匀分散在多孔载体(如石墨烯材料)上制备MPc复合光催化剂来解决上述问题^[177]。例如Shi等人采用简单的溶液相法制备了FePc/CN光催化剂, 通过 π 电子共轭体系将FePc均匀分散在CN上。这种方法提高了电子迁移速率, 增强了材料的导电性^[178]。Zhang等人采用固相反应合成了新型CdS/FePc异质结光催化剂, 通过CdS纳米颗粒与FePc纳米片的紧密接触增强了光催化活性^[179]。

因此, 在上述工作的启发下, 本研究采用一种基于静电相互作用的简单共沉淀法将FePc和PDINH耦合, 开发出一种简单的可调异质结光催化剂。实现了光生电子的快速传输和电子与空穴对的有效分离。采用FTIR、XRD、SEM、HRTEM等表征技术对其结构和形貌进行了表征, 利用光电流响应和光致发光光谱验证了光生载流子迁移速率和电子-空穴对的复合率。利用UV-vis DRS和VB-XPS计算光催化剂的带隙宽度和价带位置, 利用密度泛函理论分析了光催化机理。此外, 还研究了不同环境因素, 包括共存离子的存在和pH对光催化性能的影响。为了阐明光催化降解苯酚的机理, 采用猝灭实验和电子顺磁共振波谱法研究了参与苯酚降解的主要活性氧物种。本研究提出了一种构建PDINH基异质结光催化剂降解废水中有机污染物的新方法。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂及仪器

本实验所用实验试剂名称、规格以及生产厂家见表2-1。实验所使用的仪器名称、产地和厂家见表2-2。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experimental reagents

试剂名称	规格	生产厂家
茚-3,4,9,10-四甲酰二亚胺 (PDINH)	分析纯	伊诺凯化学试剂有限公司
无水乙醇 (C_2H_5OH)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
苯酚 (C_6H_6O)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
叔丁醇 (tBuOH)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司
盐酸 (HCl)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	/	实验室自制
碘化钾 (KI)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮 (TEMP)	优级纯	Sigma
2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化 物 (TEMPO)	优级纯	Sigma
5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化 物 (DMPO)	优级纯	Sigma
酞菁亚铁 (FePc)	分析纯	伊诺凯化学试剂有限公司
二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
L-组氨酸(L-His)	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司
对苯醌(BQ)	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental instruments

仪器名称	产地和厂家
电子天平 (BN2823)	上海民桥精密科学仪器有限公司
pH计 (PHS-3C)	上海仪电科学仪器股份有限公司
磁力搅拌器 (HJ-6A)	金坛市杰瑞尔电器有限公司
双光束紫外可见分光光度计 (TU-1901)	北京普析通用仪器有限公司
数显恒温水浴锅 (HH-8)	金坛市杰瑞尔电器有限公司
油浴锅 (DF-101S)	金坛市杰瑞尔电器有限公司
超纯水器 (UPH-I-20T)	成都超纯科技有限公司
循环水式真空泵 (SHB-III)	巩义市予华仪器有限责任公司

2.2.2 FePc/PDINH光催化剂的合成

FePc/PDINH的合成工艺如图 2-1 所示。简单地说, 在一个典型的合成过程中, 将 85 mg PDINH 加入到 40 mL DMF 溶液中, 超声分散 30 min (称为溶液 A), 将 15 mg FePc 溶解在 60 mL DMF 溶液中, 超声 30 min (称为溶液 B), 随后将 B 溶液加入 A 溶液中, 在 40 °C 下磁力搅拌 20 h。待混合液冷却至室温后, 将超纯水迅速倒入混合悬浮液中, 磁力搅拌 30 min 后, 将悬浮液通过滤膜过滤, 并用超纯水洗涤 3 次, 收集的固体在 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到光催化剂粉末, 命名为 FePc-x/PDINH, 其中“x”表示光催化剂中 FePc 的质量分数。

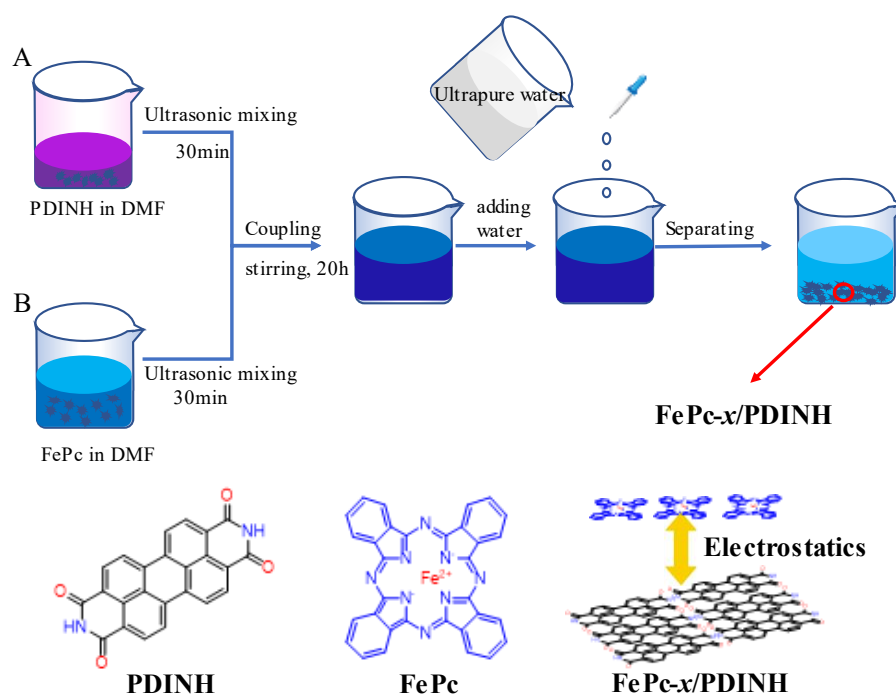


图 2-1 FePc-x/PDINH 光催化剂的合成工艺

Figure 2-1 Synthesis process of FePc-x/PDINH photocatalyst

2.3 FePc/PDINH光催化剂表征方法

2.3.1 X射线衍射仪

X射线衍射具有高分辨率和高灵敏度的优点，它能够探测到材料中微小的晶体结构变化，并且能够分辨晶格中原子的排列情况，从而提供准确的晶体结构信息。这种高分辨率使得X射线衍射成为研究材料晶体结构和相变行为的首选手段，尤其对于光催化剂等复杂材料的表征具有重要意义。因此，本研究通过X射线衍射（XRD，Rigaku SmartLab SE，日本）表征了光催化剂的结晶度和晶相组成。测试靶材为铜靶，扫描角度范围为 $5-90^\circ$ ，扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。

2.3.2 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱测试方法以其出色的性能特点备受青睐，包括高信噪比、高重现性以及快速的扫描速度。因此，本研究采用傅里叶变换红外光谱

(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20, 美国)测定了光催化剂的表面化学结构。采用粉体常规压片, 扫描范围设为 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.3.3 X射线光电子能谱

X射线光电子能谱具有高分辨率、高灵敏度和非破坏性等特点, 广泛应用于材料科学、表面化学、纳米技术、生物医学和环境科学等领域的表面分析和研究。因此, 本研究使用X射线光电子能谱(XPS, Thermo K-alpha, 美国)测定了光催化剂的表面化学成分, 并通过价带X射线光电子能谱(VB-XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)检测了光催化剂的价带位置。激发源为Al $K\alpha$ 射线($h\nu = 1486.6\text{ eV}$), 束斑为 $400\text{ }\mu\text{m}$, 分析室真空度优于 $5.0\text{E-}7\text{mBar}$, 工作电压为 12 kV , 灯丝电流为 6 mA , 全谱扫描通能为 100 eV , 步长 1 eV 。为了消除表面碳污染与仪器系统误差, 所有谱图均使用C1s的结合能(284.8 eV)进行校准。

2.3.4 扫描电子显微镜

利用扫描电子显微镜(SEM, Tescan MIRA LMS, 捷克)观察光催化剂的形貌, 并利用能量色散X射线能谱(EDS)元素图探测元素分布。制样采用超纯水分散待测样品, 随后滴取微量样品到导电胶上进行干燥处理。使用Quorum SC7620 溅射镀膜仪喷金处理。采用肖特基场发射电子枪, 加速电压为 $0.02\text{-}30\text{ kV}$, 探针束流为 $3\text{ pA} - 20\text{ nA}$ 。

2.3.5 透射电镜

透射电子显微镜是一种高分辨率显微镜, 用于观察和分析材料的微观结构和成分。它利用电子束穿透样品, 然后通过收集电子的透射图像来获取样品的高分辨率信息。由于透射电镜的高分辨率和高灵敏度, 它被广泛应用于纳米科学领域, 用于研究纳米材料的结构、形貌和性能等。同时, 透射电镜可以确定材料的晶体结构, 并提供有关晶体学、晶格参数和晶面取向等信息。因此, 本研究采用透射电镜(TEM, FEI Tecnai F20, 美国)分析了光催化剂的异质结构。电子束的加速电压设定为 200 kV , 采用铜网制样。

2.3.6 紫外-可见漫反射分光光度计

紫外-可见漫反射分光光度计基于紫外-可见光谱技术，并结合了漫反射光谱的原理，用于分析固体样品的吸收和反射特性。通过吸收峰的强度和形状等参数进行定量分析，可以确定材料的光催化活性、光吸收能力以及能带结构。因此，本研究采用紫外-可见漫反射分光光度法（UV-vis DRS, Shimadzu UV-3600, 日本）检测其光吸收能力和带隙宽度。采用积分球模式，使用白色硫酸钡作为参比样品，测试波长范围为200-800 nm，狭缝宽度设为2 nm，扫描速度设为600 nm/min。

根据 UV-vis DRS 的结果，利用公式 2-1 计算禁带宽度。

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (2-1)$$

式中， α 表示吸收系数， h 表示普朗克常数， ν 表示光频， E_g 表示禁带宽度， n 指数与半导体类型有关。

2.3.7 Zeta电位仪

Zeta电位仪是一种表征颗粒物表面电性的一种重要测定手段，它基于动态光散射原理，通过测量颗粒在电场中的移动速度来计算Zeta电位。Zeta电位反映了悬浮颗粒表面的电荷状态，可用于评估悬浮体系的稳定性、分散度和相互作用力。该仪器具有高灵敏度、广泛适用性和非破坏性等特点，广泛应用于材料科学、胶体化学、生物医学等领域的研究和工业生产中。因此，本研究采用Zeta电位分析仪（Malvern Nano ZS90, 英国）分析溶液的Zeta电位。

2.3.8 光致发光光谱

光致发光光谱是一种用于研究材料光学性质的分析技术，常用于研究材料的光电性能和载流子动力学等。在光致发光实验中，样品被激发至激发态后，随后释放出光子并返回到基态，这些发射的光子能量和强度被测量并分析，以了解样品的光致发光特性。因此，本研究利用激发波长为390 nm的光致发光光谱（PL, Edinburgh FLS1000, 英国）检测了光催化剂的荧光强度，从而确定电子-空穴对的复合速率。

2.3.9 电子顺磁共振谱

电子顺磁共振也称电子自旋共振，是一种用于研究具有未成对电子物质的分析技术。该技术利用外加磁场和微波辐射对样品进行激发，使得样品中的未成对电子发生自旋翻转，从而产生共振吸收信号。通过测量共振吸收信号的强度和频率，可以得到样品中未成对电子的数量、自旋态信息以及与其相互作用的环境特性。因此，本研究采用电子顺磁共振（EPR，Bruker EMXplus-6/1，德国）光谱技术，以5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉（DMPO）和2,2,6,6-四甲基哌啶（TEMP）为自旋捕获剂，分别检测 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ ，研究光催化反应中产生的自由基。

2.3.10 电化学工作站

电化学工作站（CHI 760E，上海）采用三电极体系（对电极：铂电极，参比电极：Ag/AgCl，工作电极：FTO）测定光催化剂的电化学和光电化学性能。将2.0 mg光催化剂和40 μL Nafion溶液加入4 mL超纯水中，使其高度分散，形成均匀的悬浮液，然后将20 μL 悬浮液滴于FTO玻璃（1.0 cm $\times$ 1.0 cm）上，并在室温条件下干燥。滴铸步骤重复5次，以确保形成均匀的薄膜。采用0.5 mol/L Na_2SO_4 水溶液作为电解液，照明间隔为20秒（氙灯， $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ）。

2.3.11 密度泛函理论（DFT）计算

所有 DFT 计算均使用 Vienna Ab-initio Simulation Package（VASP）进行^[180, 181]。Generalized gradient approximation（GGA）方法中的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函用来解释交换相关效应^[182, 183]。使用 Projected augmented wave（PAW）方法考虑核价相互作用^[184]。平面波膨胀能量截止值设为 500 eV。通过设置能量和力收敛为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 和 $0.02 \text{ eV/\AA}$ 实现结构优化。Brillouin zone 的采样使用 gamma（ Γ ）k 点完成。为了解释色散相互作用，采用了 Grimme 的 DFT-D3 方法^[185]。PDINH 的吸附能（ E_a ）计算公式如下：

$$E_a = E_{\text{FePc/PDINH}} - E_{\text{PDINH}} - E_{\text{FePc}} \quad (2-2)$$

其中 $E_{\text{FePc/PDINH}}$ 表示 FePc/PDINH 的能量， E_{PDINH} 和 E_{FePc} 分别为 PDINH 和 FePc 的能量。

2.4 光催化评价装置

2.4.1 光催化降解苯酚

本研究采用PL-X3000DUV 氙灯光源光催化系统进行光催化实验。其配有光源防护箱、风冷散热器、双层水循环反应器、磁力搅拌器以及300W高压短弧氙灯。首先配制50.0 mL初始浓度为10.0 mg/L的苯酚水溶液，然后将25 mg光催化剂加入苯酚溶液中超声分散15 min，随后将上述混合溶液加入反应器皿，并盖上石英盖以防止溶液蒸发。打开磁力搅拌器，在光催化反应开始前进行1 h的黑暗条件下吸附-脱附平衡处理。随后打开氙灯光源，在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 照射下对FePc-x/PDINH进行光催化性能评价。每隔10 min，用移液枪采集1 mL悬浊液，然后用0.45 μm 有机系滤头进行过滤，随后采用液相色谱法 (LC，岛津 LC-20AT，日本，流动相：60%乙腈和40%超纯水，流速：1 mL/min，柱温：25 $^{\circ}\text{C}$ ，进样量：20 μL) 测定过滤后溶液中的苯酚浓度。



图2-2 光催化反应系统

Figure 2-2 The photocatalytic reaction system

2.4.2 活性物种捕获实验评价

通过活性物种捕获实验确定光催化反应中的主要活性氧物种。在光催化反应开始前在反应器皿中加入猝灭剂，用对苯醌、叔丁醇、L-组氨酸和碘化钾分

别猝灭 $\cdot\text{O}_2^{-[186]}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $h^{+[113]}$ 。

2.4.3 可重复使用性评价

通过循环实验考察了光催化剂的可重复使用性。将反应结束后的光催化剂收集并通过微滤膜过滤，并用去离子水洗涤 3 次，在 60 °C 真空干燥箱中干燥 8 h，然后进行下一轮循环实验。光催化剂对苯酚降解率的计算见公式 2-3，并采用准一级动力学方法研究了不同配比的光催化剂对苯酚的降解动力学，计算见公式 2-4。

$$\text{Degradation rate} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2-3)$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (2-4)$$

式中， t 为反应时间， k 为反应动力学常数， C_0 和 C_t 分别为 0 min 和 t min 时苯酚的浓度。

2.5 结果与讨论

2.5.1 材料的表征

如图 2-3a 所示，Zeta 电位测试显示，在 $\text{pH} = 5.0$ 时，FePc 和 PDINH 的电位值分别为 18.97 mV 和 -20.50 mV，这表明 FePc 可以很好地负载到 PDINH 表面，并通过它们之间的静电吸引实现良好的界面相互作用^[187]。

光催化剂的表面组成如图 2-3b 所示。FePc-x/PDINH 的 FTIR 光谱主要表现为 PDINH 的特征峰，1600 - 1500 cm^{-1} 之间的峰是由于 PDINH 的 C-N 伸缩振动和 PDINH 中的 N-H 键引起的，1685.36 cm^{-1} 处的峰归因于 PDINH 中 C=O 的不对称振动^[188-190]。出现在 1120.32、1075.47 和 720.22 cm^{-1} 处的峰，是 FePc 的酞菁骨架结构振动所致^[175]。光催化剂的 XRD 谱图如图 2-3c 所示。其中 7.27 Å、4.45 Å、3.55 Å、3.26 Å 和 2.93 Å 处的特征峰归因于 PDINH 的存在，3.26 Å 处的特征峰反映了 PDINH 骨架之间的 π - π 距离，3.55 Å 处的特征峰可归因于扭曲排列的距离^[107, 111]。在 12.42 和 2.54 Å 处的特征峰可归因于 FePc 的存在。

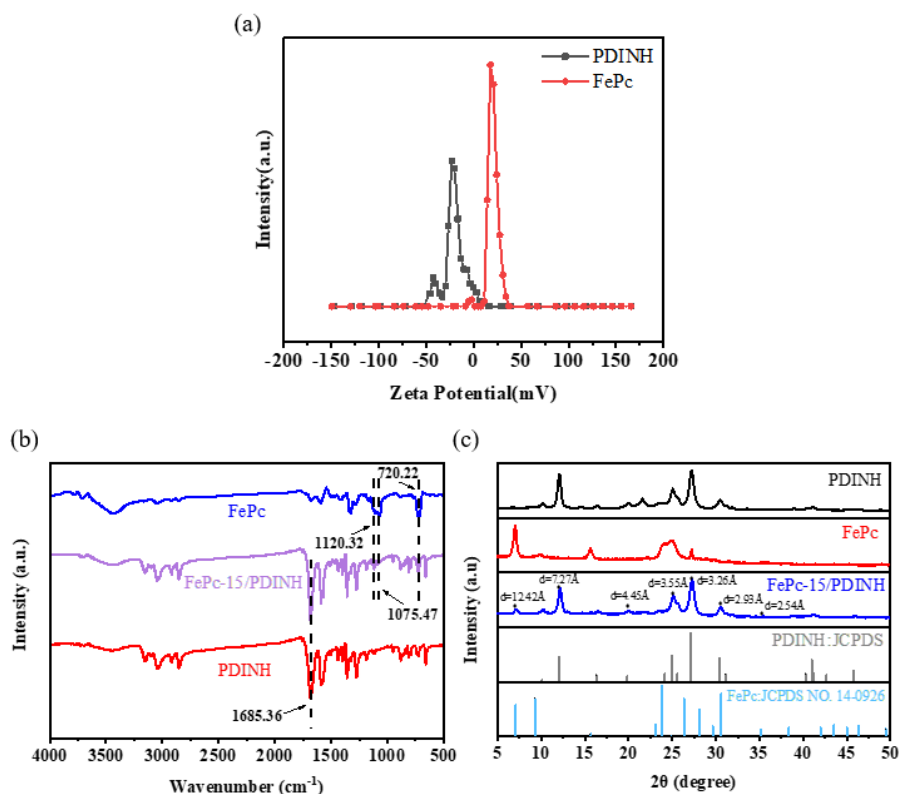


图 2-3 (a) PDINH 和 FePc 的 Zeta 电位测试, 以及 (b) PDINH、FePc 和 FePc-x/PDINH 的 FTIR 和 (c) XRD 光谱图

Figure 2-3 (a) Zeta Potential Test of PDINH and FePc. (b) FTIR and (c) XRD spectra of PDINH, FePc, and FePc-x/PDINH

光催化剂的 XPS 图如图 2-4 所示。PDINH/FePc 的 C1s 光谱在 284.8、286.5、287.9、289.2 处有四个明显的峰 (图 2-4b)。所有样品在 284.8 eV 处的 C1s 峰值都代表了碳污染。286.5 eV 处的优势峰代表 sp^2 杂化碳与 $-NH_2$ 结合。在 287.9 eV 处的峰代表 $O=C-N$ 键, 在 289.2 eV 处的峰来源于 PDINH 中的 $C=O$ 键。在 N1s 光谱中 (图 2-4c), 398.9 eV 处的峰对应 Fe-N₄ 大环结构 (FePc) 中的 N, 399.9 eV 处的峰代表 $C=N$ 键, 402.1 eV 处的峰对应 PDINH 上的 N-H_x 键^[189]。图 2-4d 中 FePc-x/PDINH 的 Fe 2p 谱峰位于 709.5 eV 和 722.5 eV, 分别代表 Fe²⁺ 中的 Fe 2p^{3/2} 和 Fe 2p^{1/2}, 对应于 FePc 上的 Fe-N 键^[178]。与 FePc 相比, FePc-x/PDINH 中 N 的结合能发生了约 0.5 eV 的明显负移, 并且 FePc-x/PDINH 的 Fe 2p^{3/2} 信号明显向更高的结合能转变, 表明电荷从 Fe 中心向 PDINH 转移^[191]。

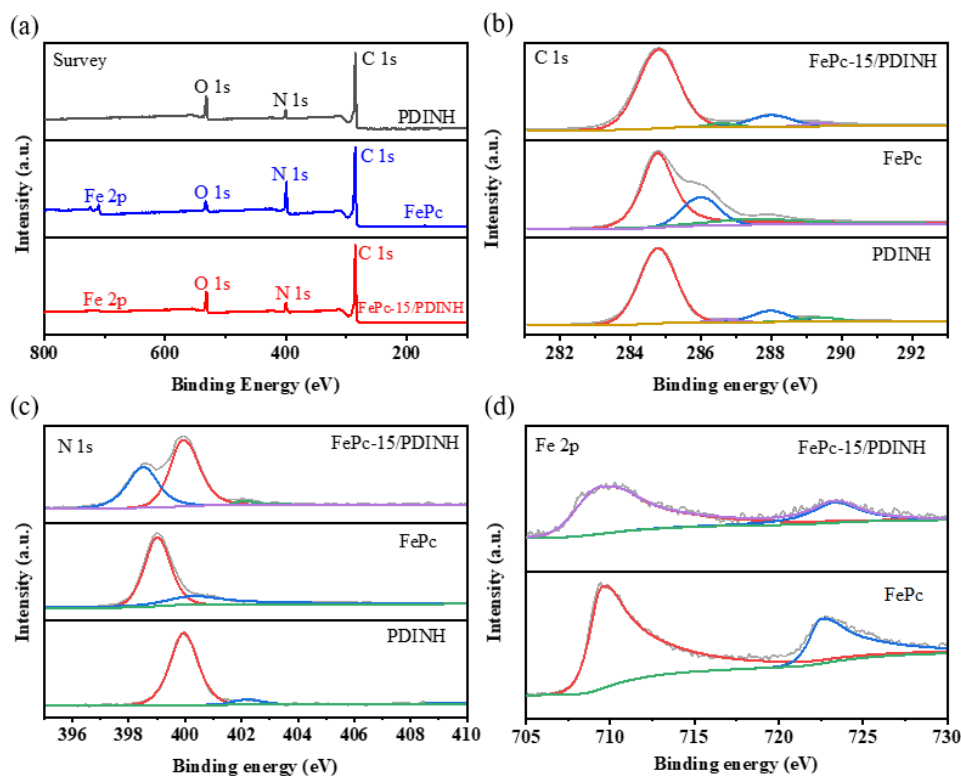


图 2-4 PDINH, FePc 和 FePc-x/PDINH 的 XPS 光谱图, (a) 全谱, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Fe 2p

Figure 2-4 XPS spectra of PDINH, FePc, and FePc-x/PDINH (a) survey spectra and (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Fe 2p spectra

通过 SEM、EDS 元素图和 HRTEM 对 PDINH、FePc 和 FePc-x/PDINH 的形貌进行表征, 如图 2-5a 所示, PDINH 呈现出无定形的短棒状, FePc 呈现出堆叠的扁平块状, FePc-x/PDINH 呈现出与 PDINH 相似的短棒状形貌, 但并未观察到 FePc 的形态特征。这表明 FePc 可能相对均匀地分散在 PDINH 表面。图 2-5b 为 EDS 元素图, 可以看出 FePc 均匀分散在 PDINH 上, 这归因于 PDINH 为 FePc 提供了良好的附着位点^[112]。如图 2-5c 所示, 在 HRTEM 图像中观察到 PDINH 与 FePc 之间存在明显的异质结界面, 且出现的~0.254 nm 的晶格条纹间距与 FePc 的 (204) 晶面完全一致, 证实了异质结光催化剂的形成。

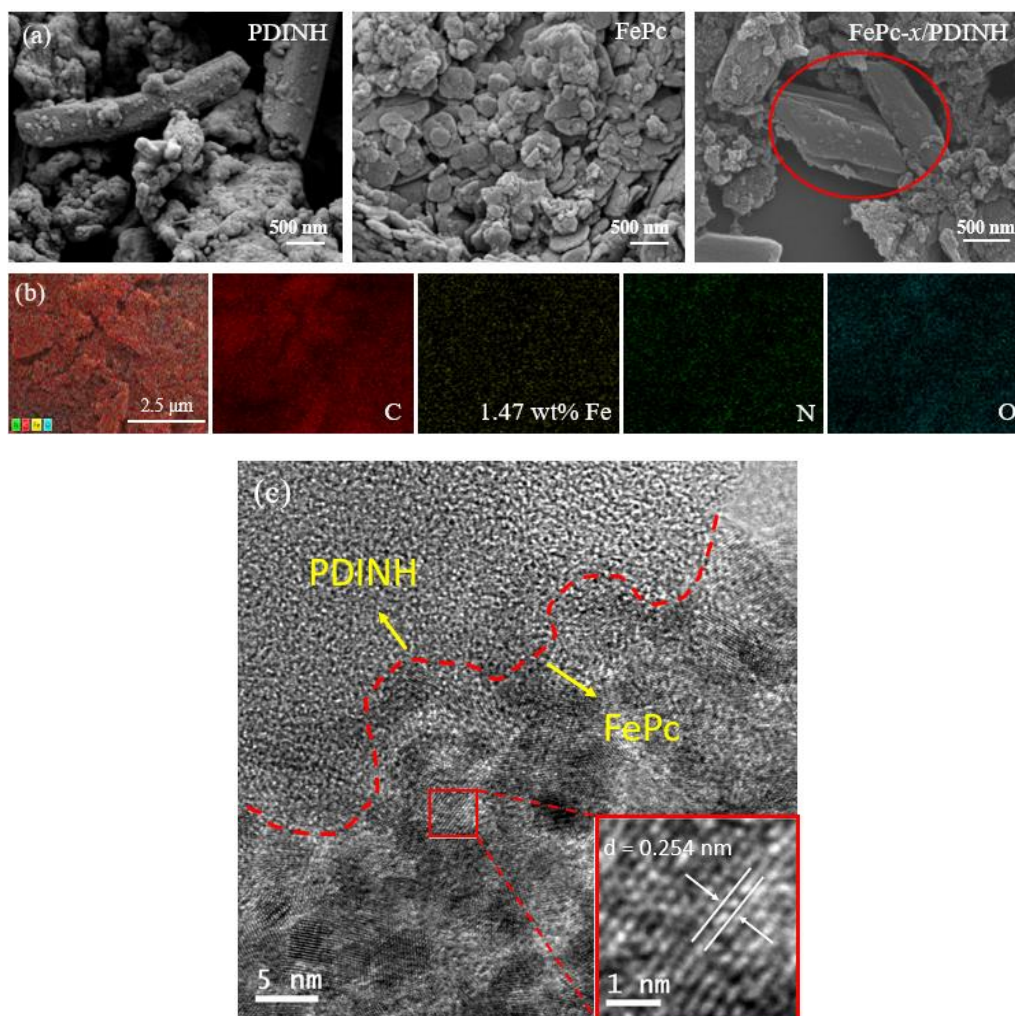


图 2-5 PDINH、FePc 和 FePc-x/PDINH 的 (a) SEM、(b) EDS 元素图, 以及 (c) FePc-x/PDINH 的 HRTEM 图

Figure 2-5 SEM images (a) and EDS element maps (b) of PDINH, FePc, and FePc-x/PDINH. (c) HRTEM image of FePc-x/PDINH

由公式 2-1 可知, PDINH 和 FePc 的带隙宽度分别为 2.20 和 2.13 eV, 说明所有光催化剂都具有良好的可见光吸收能力。选择 FePc-15/PDINH 作为性能最优的催化剂来测定其光电化学性能。光电流响应实验 (I-t) 阐明了光生载流子的迁移速率^[192]。如图 2-6b 所示, FePc-15/PDINH 的光电流信号明显高于 FePc 和 PDINH。这表明 FePc-15/PDINH 在可见光条件下具有更高的光生载流子迁移速率, 这是由于异质结的形成促进了电子-空穴对的有效分离^[111]。

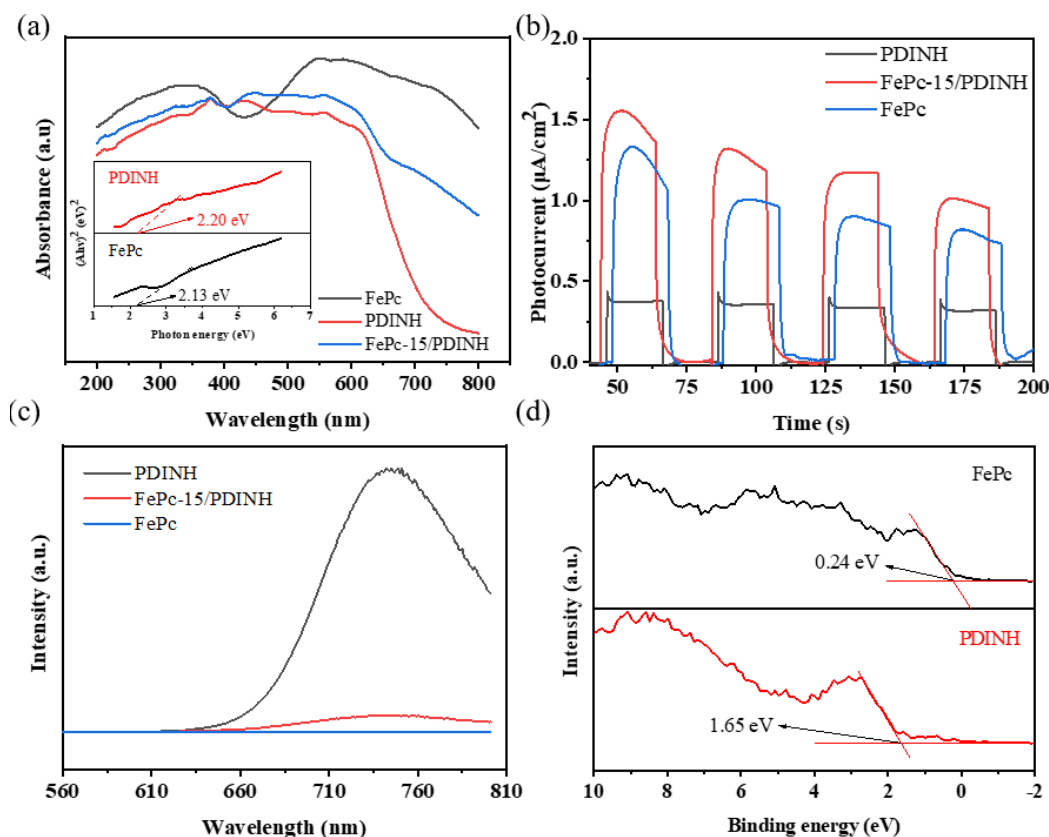


图 2-6 PDINH、FePc 和 FePc-15/PDINH 的 (a) UV-vis DRS 光谱, (b) 光电流响应光谱, (c) 光致发光光谱, PDINH 和 FePc 的 (d) VB-XPS 光谱

Figure 2-6 (a) UV-vis DRS spectra, (b) photocurrent spectra, (c) photoluminescence spectra of PDINH, FePc, and FePc-15/PDINH. (d) VB-XPS spectra of PDINH and FePc

利用光致发光光谱法研究了光生载流子的复合速率。如图 2-6c 所示, 在 350 nm 激发光下, FePc-15/PDINH 和 FePc 在 740 nm 处表现出较强的荧光发射峰, FePc-15/PDINH 的荧光光谱呈现明显的猝灭现象, 表明异质结的构建显著抑制了光生电子-空穴对的复合。有机半导体的导带 (CB) 和价带 (VB) 可以看作是 LUMOs 和 HOMOs 的轨道重叠, 从而形成带状电子能级结构^[107]。利用 VB-XPS 谱图来确定光催化剂的价带位。结果如图 2-6d 所示, PDINH 和 FePc 的价带顶端分别为 1.65 和 0.24 eV vs. NHE。根据公式 $E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$ ^[193], PDINH 的 VB 和 CB 位置分别为 1.65 eV 和 -0.55 eV, FePc 的 VB 和 CB 位置分别为 0.24 eV 和 -1.89 eV, 这与之前的研究一致^[173, 178]。

2.5.2 苯酚的光催化降解实验

如图 2-7a 所示, FePc 对苯酚的降解率仅为 12.0%, 说明单一 FePc 的光催

化性能较差,这是由于 FePc 对 O_2 较低的吸附性能和自身易于团聚所导致的^[177, 194, 195]。由于 PDINH 具有较高的电子-空穴复合率,因此对苯酚的降解率仅为 42.3%。而 FePc-*x*/PDINH 对苯酚的降解效率显著高于 FePc 和 PDINH,说明在 PDINH 表面负载 FePc 显著提高了光催化性能。此外,随着 FePc 负载量的增加,FePc-*x*/PDINH 的光催化性能逐渐提高,特别是在 30 min 的反应时间内,FePc-15/PDINH 对苯酚的降解率达到 95.7%,但过多的负载可能会导致 FePc 的团聚,从而降低其光催化活性^[178]。准一级反应动力学计算结果如图 2-7b 所示。PDINH 和 FePc 的反应速率常数(*k*)分别为 0.0073 min^{-1} 和 0.0004 min^{-1} , FePc-15/PDINH 的 *k* 值分别是 PDINH 和 FePc 的 13.6 和 248.8 倍。

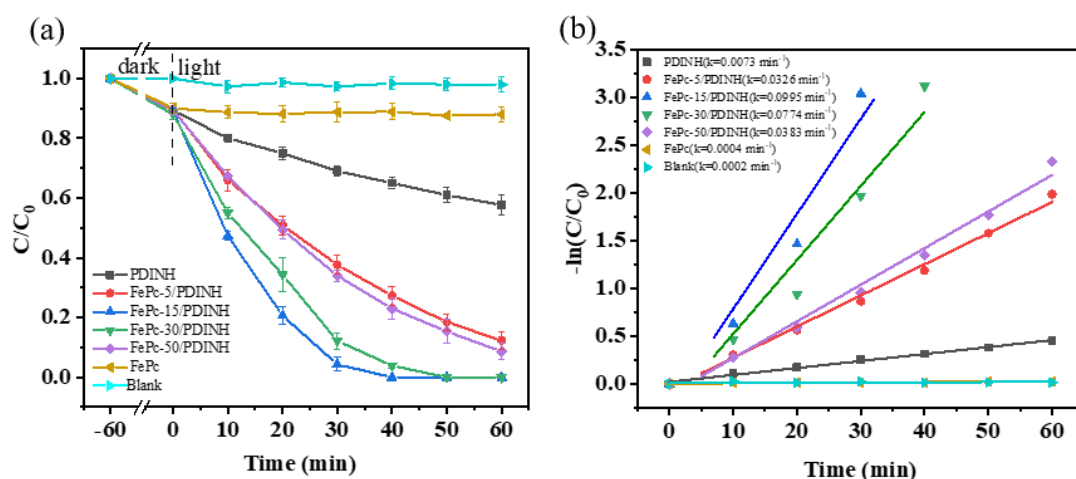


图 2-7 (a) 可见光下苯酚的光催化降解, (b) 可见光下苯酚的降解速率 (*k* 值)

Figure 2-7 (a) Photocatalytic degradation of phenol, (b) degradation rates (*k* values) of phenol

通过自由基猝灭实验测定 FePc-15/PDINH 光催化反应过程中产生的 ROS。采用碘化钾 (KI)、对苯醌 (*p*-BQ)、叔丁醇 (TBA) 和 L-组氨酸 (L-His) 作为空穴 (h^+)、超氧阴离子自由基 ($\cdot O_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot OH$) 和单线态氧 (1O_2) 的捕获剂。如图 2-8a、b 所示,在不添加捕获剂的情况下,苯酚的降解率在 60 min 内达到 100%。在添加 TBA 的条件下,苯酚降解率仅比添加前略有下降。然而,在分别添加 KI、*p*-BQ 和 L-His 后,反应 60 min 后苯酚的降解率分别为 81.8%、26.3%和 58.3%。说明 $\cdot O_2^-$ 和 1O_2 对苯酚的光催化降解起主要作用。电子顺磁共振 (EPR) 谱图也证实了在 FePc-15/PDINH 光催化降解苯酚过程中 $\cdot O_2^-$ 和 1O_2 的形成 (图 2-8c, d)。

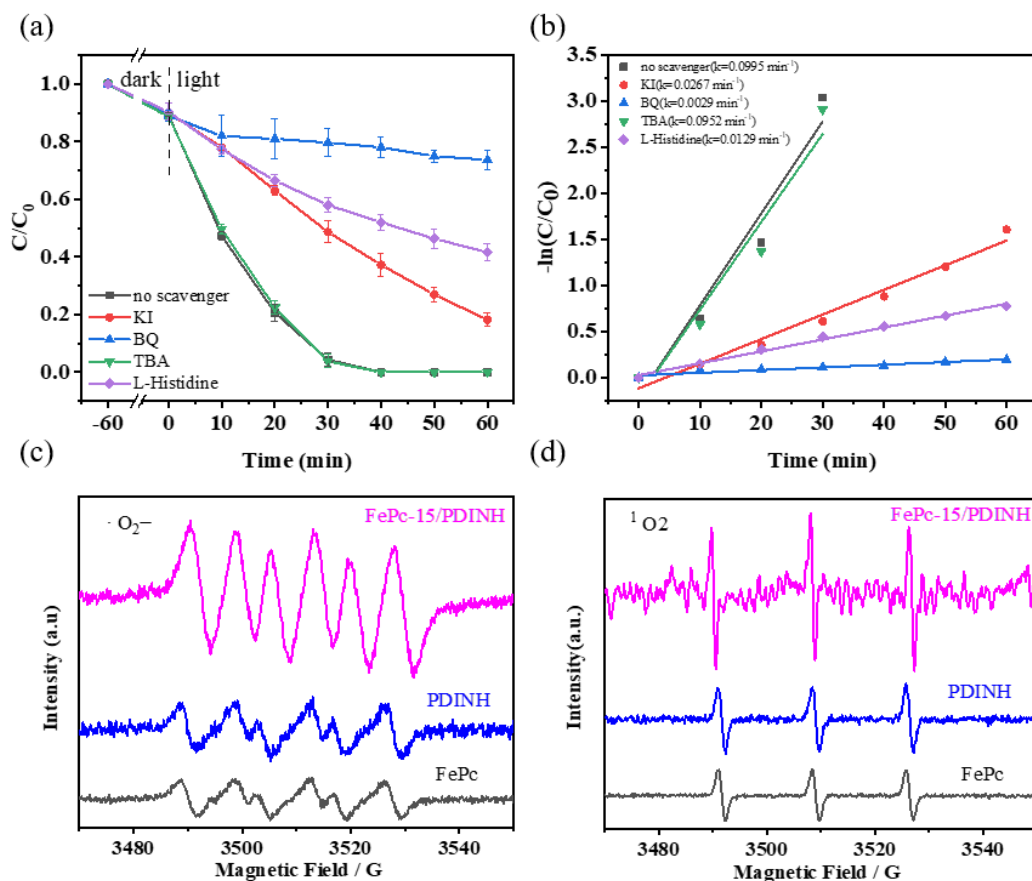


图 2-8 (a) 自由基猝灭试验, (b) 苯酚的降解率 (k 值), (c) DMPO 和 (d) TEMP 作为捕获剂的 EPR 谱图

Figure 2-8 (a) Free radical quenching experiment and (b) the degradation rates (k values) of phenol. The EPR spectra of (c) DMPO and (d) TEMP

2.5.3 初始 pH 和共存离子对苯酚降解的影响

图 2-9 显示了 FePc-15/PDINH 在溶液初始 pH 值为 3、4、5、6.7 和 9 时光催化降解苯酚的性能。结果表明, 当溶液初始 pH 值在 3 - 9 时, FePc-15/PDINH 的光催化性能受 pH 值影响较小。此外, 进一步研究了共存离子对光催化降解苯酚的影响。一般认为, 溶液中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子由于化学性质稳定使它们不能捕获 e^- 和 h^+ 。因此它们对苯酚的降解性能没有明显影响^[113, 196]。选择 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- (20、60 和 100 mmol/L), 研究它们对苯酚降解效率的影响。图 2-10 的结果表明, 阴离子的存在对苯酚的降解有明显的抑制作用。在溶液中分别添加 100 mg/L Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 或 H_2PO_4^- 后, 苯酚的降解效率分别为 88.3%、85.1%、52.1% 和 50.6% (图 2-11)。而在未添加阴离子的对照组中, 苯酚的降解率达到 100%, 说明 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 可以作为 h^+

和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[197-199]。与 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 相比， Cl^- 对降解性能的影响相对较小，由此推断空穴(h^+)氧化产生的氯自由基活性物质($\text{Cl}\cdot$)的存在有利于苯酚的降解^[200, 201]。而 H_2PO_4^- 作为一种螯合剂附着在光催化剂的表面，形成固、液相之间的屏障^[202]，从而降低了光催化效率。同时，随着无机阴离子浓度的增加，光催化效率也随之降低。

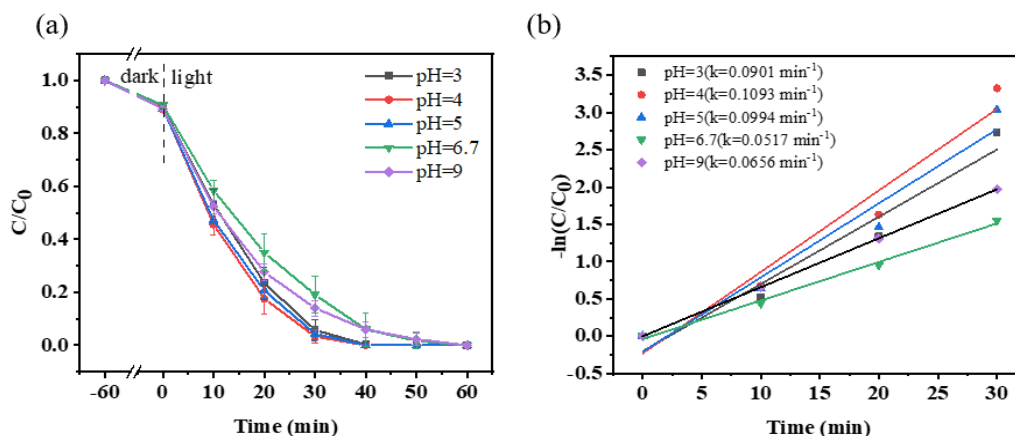


图 2-9 初始 pH 对 FePc-15/PDINH 降解苯酚的影响

Figure 2-9 The influence of initial pH on the degradation of phenol by FePc-15/PDINH

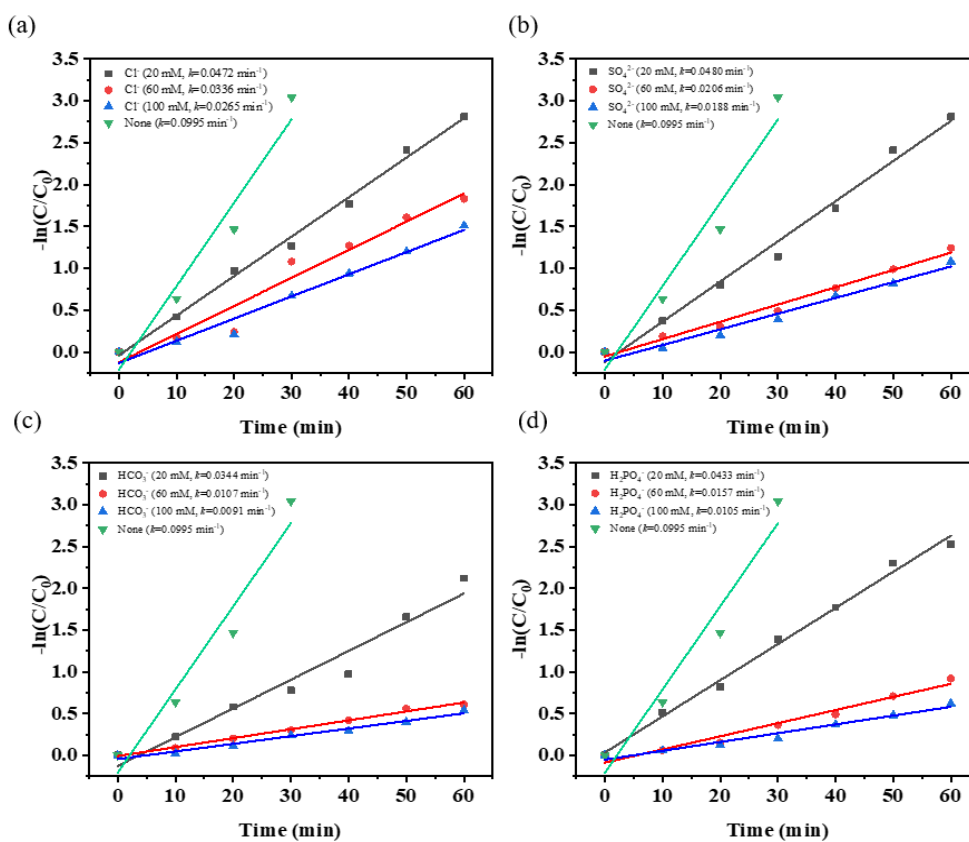


图 2-10 (a) Cl^- , (b) SO_4^{2-} , (c) HCO_3^- 和 (d) H_2PO_4^- 对苯酚降解效率的影响

Figure 2-10 (a) The influence of (a) Cl^- , (b) SO_4^{2-} , (c) HCO_3^- and (d) H_2PO_4^- on the efficiency of phenol degradation

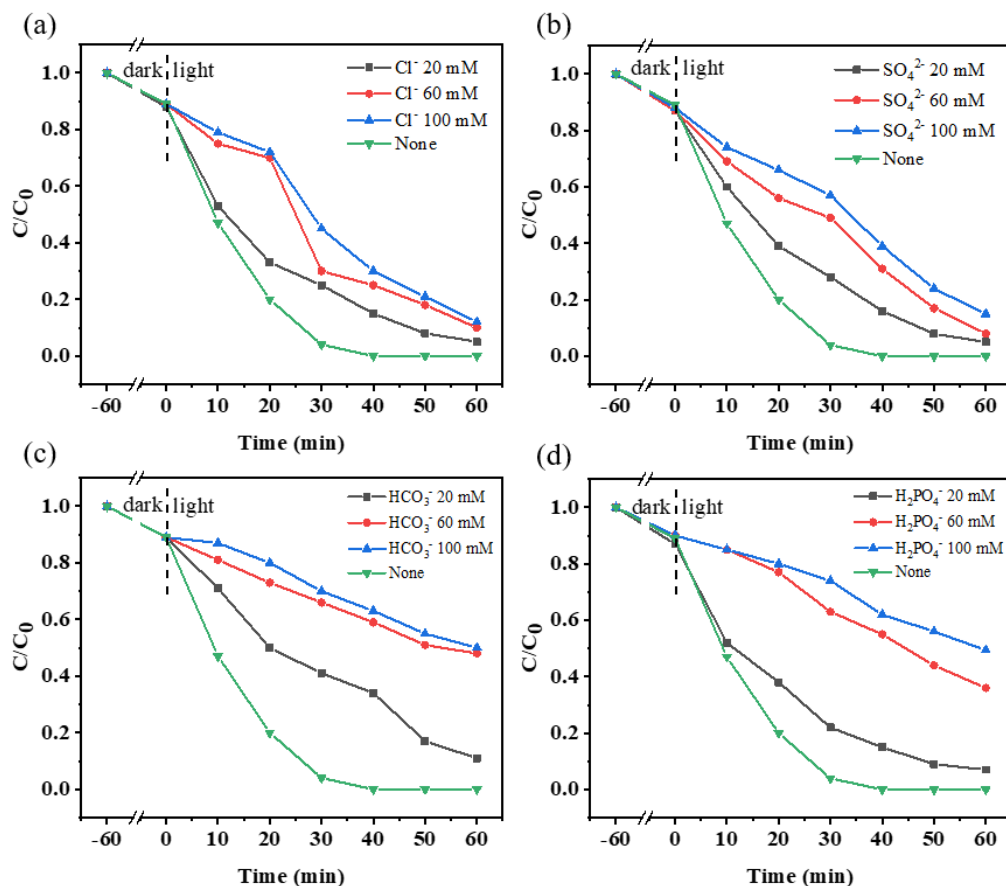


图 2-11 共存离子对 FePc-15/PDINH 降解苯酚的影响

Figure 2-11 The influence of coexisting ions on the degradation of phenol by FePc-15/PDINH

2.5.4 光催化剂的可重复使用性

通过 5 次循环实验研究了 FePc-15/PDINH 光催化剂的稳定性和可重复使用性。如图 2-12a 所示，在 60 min 的反应时间内，在第 1 次和第 5 次循环实验中苯酚的降解效率分别达到 95.1%和 85.3%，表明 FePc-15/PDINH 在 5 次循环后仍保持了良好的光催化活性。光催化活性的降低归因于苯酚在光催化剂表面暴露的活性位点上的吸附。SEM/EDS element maps 进一步证实了 FePc-15/PDINH 的稳定性。如图 2-12c 所示，在 5 次循环实验结束后，Fe 原子在 PDINH 表面保持了良好的分散。通过对比反应前后的 XRD 图谱（图 2-12b）可知，反应后的 FePc-15/PDINH 保持了其原始结构。以上实验结果说明，FePc-15/PDINH 具有良好的稳定性和可重复使用性。

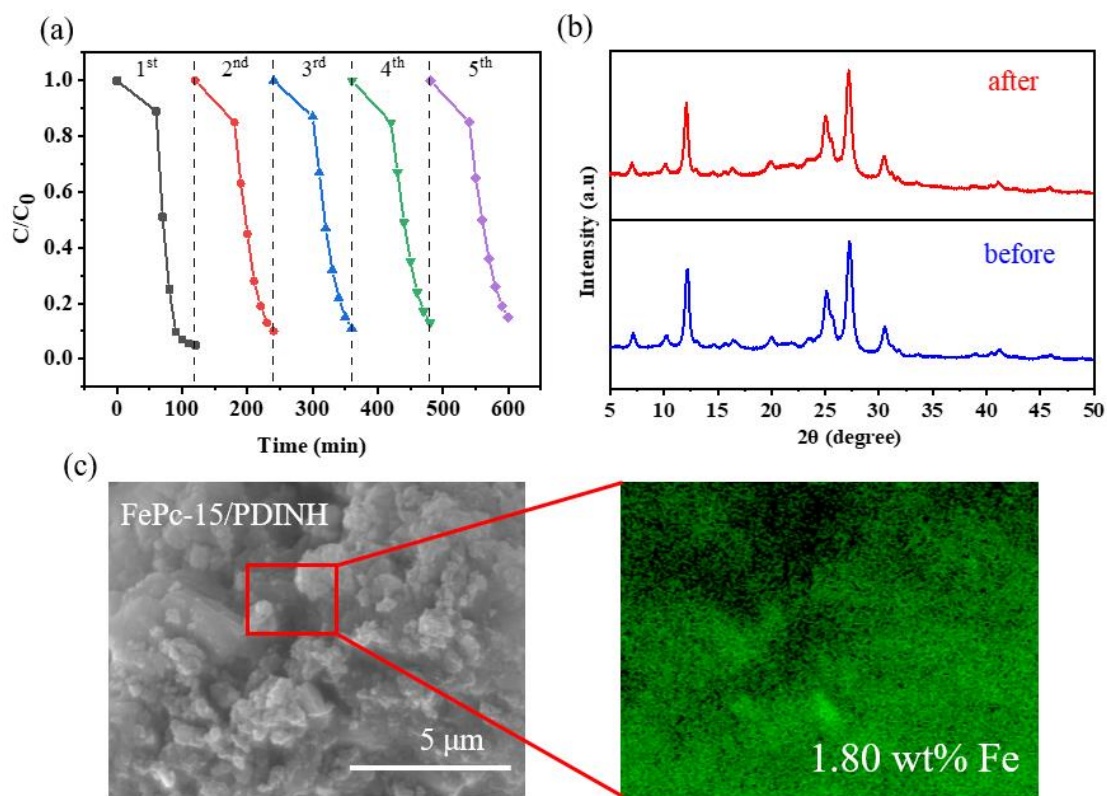


图 2-12 (a) FePc-15/PDINH 降解苯酚的循环实验, (b) 反应后 FePc-15/PDINH 的 XRD, (c) SEM 和 EDS element maps 图谱

Figure 2-12 (a) Cyclic experiments using FePc-15/PDINH for phenol degradation. (b) XRD patterns, (c) SEM images, and EDS element maps of FePc-15/PDINH after the photocatalytic degradation of phenol

2.5.5 光催化反应机理

通过密度泛函理论 (DFT) 计算研究了 FePc 在 PDINH 上最稳定的吸附构型。如图 2-13 所示, FePc 和 PDINH 的结合能为 -0.74 eV, Fe-O 键长为 2.023 Å。通过 Bader 电荷分析确定了 FePc 和 PDINH 的电荷转移途径。计算结果表明, 与 FePc 结合后, PDINH 的表面电荷增加了 0.20 e⁻, 进一步证实了在光催化过程中, 光生电子从 FePc 向 PDINH 转移。

基于上述表征和性能分析, 可以得出 FePc 和 PDINH 之间形成的异质结以及静电相互作用在光催化过程中起主导作用。电子沿静电相互作用方向的传输进一步加速, 从而由于电子离域实现了电子与空穴的分离^[103, 203, 204]。光催化效率的提高得益于光生载流子迁移速率的提高和电子-空穴对复合速率的降低。

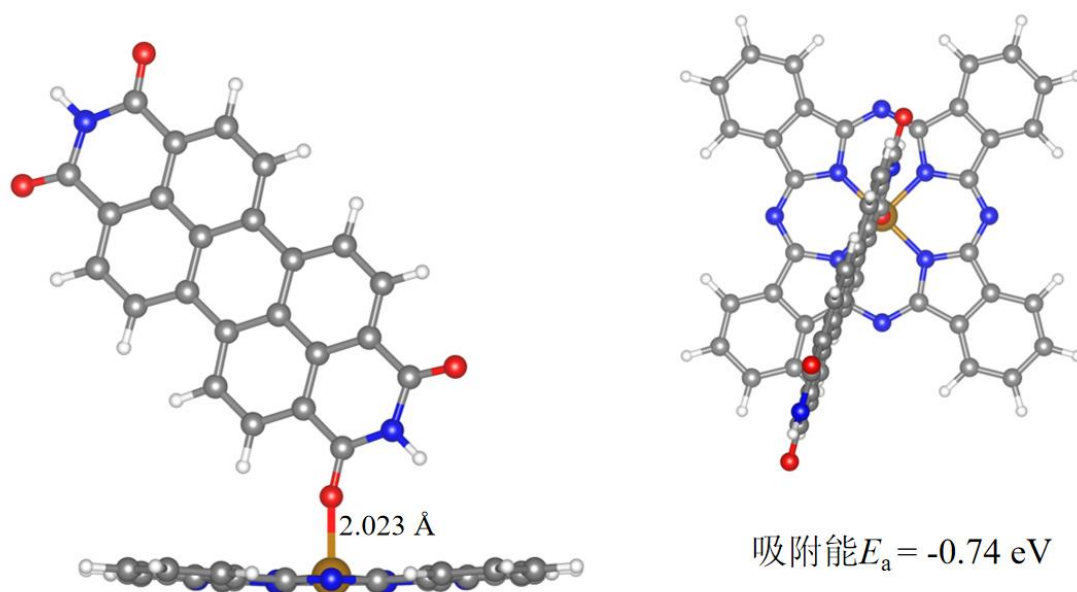


图 2-13 FePc 在 PDINH 上最稳定的吸附构型

Figure 2-13 The most stable structure of FePc on the PDINH surface

根据以上信息，本研究提出了一个 II 型 p-n 异质结光生载流子分离和迁移的机理。如图 2-14 所示，由于 PDINH 与 FePc 之间良好的能带匹配性，光生电子从 FePc 的 LUMO 轨道迁移到 PDINH 的 LUMO 轨道，而光生空穴从 PDINH 的 HOMO 轨道迁移到 FePc 的 HOMO 轨道，形成有利于载流子分离的内建电场^[205, 206]，内建电场的存在可以显著延长光生载流子的寿命^[207]。此外，FePc-x/PDINH 表现出从紫外到近红外的广泛吸收范围，从而进一步增强了光催化效果^[208]。 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位为 -0.33 eV vs. NHE，低于 FePc 的 E_{LUMO} (-1.89 eV vs. NHE) 和 PDINH 的 E_{LUMO} (-0.55 eV vs. NHE)。因此，反应体系中的溶解氧分子可以与光生电子反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ ，反应过程如式 (2-5) - (2-9) 所示。本研究还列举了以往文献中报道的光催化剂对苯酚的降解性能。通过表 2-3 对比表明，FePc-15/PDINH 光催化剂对苯酚的降解性能优于以往文献报道的各种光催化剂。

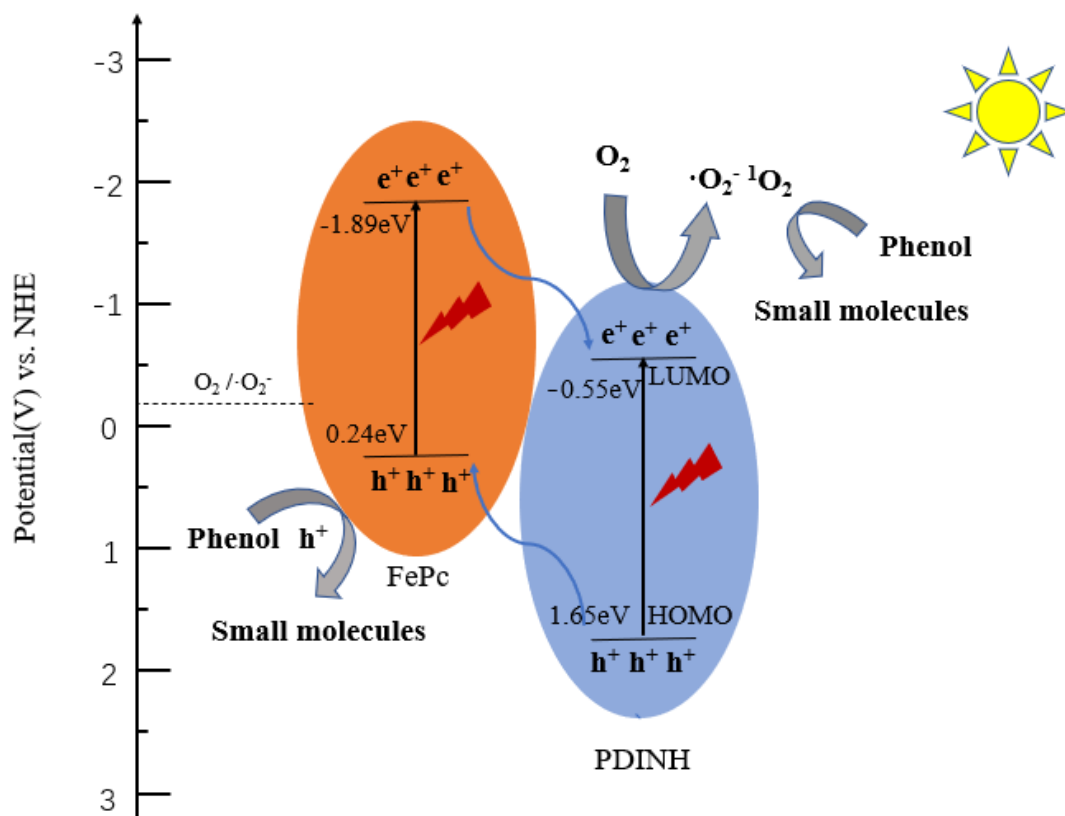


图 2-14 光催化过程中 FePc-x/PDINH 光催化剂上光生载流子的分离和转移及其可能的光催化机制

Figure 2-14 The separation and transfer of photogenerated charge carriers on FePc-x/PDINH photocatalysts and the possible photocatalytic mechanism during the photocatalytic process

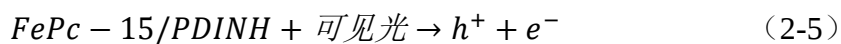


表 2-3 光催化剂降解苯酚的性能比较

Table 2-3 Performance comparison of photocatalysts in phenol degradation

光催化剂	条件			性能		参考文献
	添加量	光照	苯酚浓度	反应时间	降解率	
FePc/PDINH	0.5 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	10 ppm	30 min	95%	本研究
PDINH/TCPP	0.17 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	5 mg/mL	480 min	94%	[209]
BiVO ₄ /BiOCl	0.4 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	10 ppm	240 min	60%	[210]
PDINH/TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆	0.2 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	10 ppm	300 min	98%	[211]
Pd-rGO-BiVO ₄	1 g/L	$\lambda > 410 \text{ nm}$	10 ppm	360 min	91%	[212]
ZnO/Ag/Ag ₂ O	1 g/L	300 W Xe arc lamp	20 ppm	75 min	95%	[213]
hp-PDI-NA	0.5 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	10 ppm	420 min	100%	[214]
G/FePc	0.2 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	50 ppm	180 min	77%	[215]
BiOI/BiP ₅ O ₁₄	0.4 g/L	$\lambda > 420 \text{ nm}$	10 ppm	240 min	80%	[216]
La-doped BiFeO ₃	1 g/L	300 W halogen lamp	20 ppm	180 min	96%	[217]

2.6 小结

本研究采用共沉淀法制备了 FePc-x/PDINH 光催化剂，用于降解含苯酚废水。异质结的存在显著提高了 FePc-x/PDINH 的光催化活性。在最优条件下，FePc-15/PDINH 对苯酚的降解率可达 95.7%。通过循环实验、SEM 以及 XRD 进一步证实了 FePc-x/PDINH 具有较好的可重复使用性和稳定性。

第3章 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 吸附光催化剂的制备及强化降解阴离子染料废水

3.1 引言

偶氮染料被广泛应用于造纸、纺织、皮革和印刷工业领域。然而，当其被排放到水源和土壤中时，会对环境造成严重污染，人体接触后会导致过敏反应或引发癌症^[81, 82]。目前，常规的偶氮染料处理方法包括吸附法^[83]、生物法^[84]、絮凝沉淀法^[85]、化学氧化法^[86]。但是由于偶氮染料的分子结构复杂，具有一定的溶解度和亲水性，并且部分偶氮染料具有较强的化学稳定性。通过常规方法处理偶氮染料面临选择性差、适用性有限的难点^[87]。通过吸附与光催化作用相结合的方式处理染料废水，能够充分利用吸附剂对废水中染料的高效吸附能力以及光催化反应对有机污染物的高效降解能力，极大提高了对废水中染料的去除速率。因此，本研究考虑通过将吸附和光催化技术相结合的方式，制备一种双功能复合材料来去除废水中的有机染料。

本文通过溶剂法制备了一种新型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 吸附光催化剂。表面积的提高与静电相互作用提升了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 对目标污染物的吸附能力，并通过Z型异质结的构建提高了其光生载流子的迁移速率。通过zeta电位测试确定了材料表面电荷。通过XRD和FTIR研究了材料结构特征。通过SEM和DRS研究了材料形貌结构和元素分布。利用UV-vis DRS和VB-XPS计算出复合材料的能带位置。通过光致发光光谱（PL）、光电流响应（I-T）实验和电化学阻抗谱（EIS）探讨了材料的电子-空穴对复合率和电子空穴迁移速率。通过BET测试研究了材料的比表面积、孔隙体积和孔径。通过活性物种捕获实验研究了参与光催化反应的主要自由基。本研究将吸附作用与光催化作用相结合，提出了一种新型的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ Z型异质结吸附光催化剂。为废水中有机污染物的去除提供了一种新策略。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂及仪器

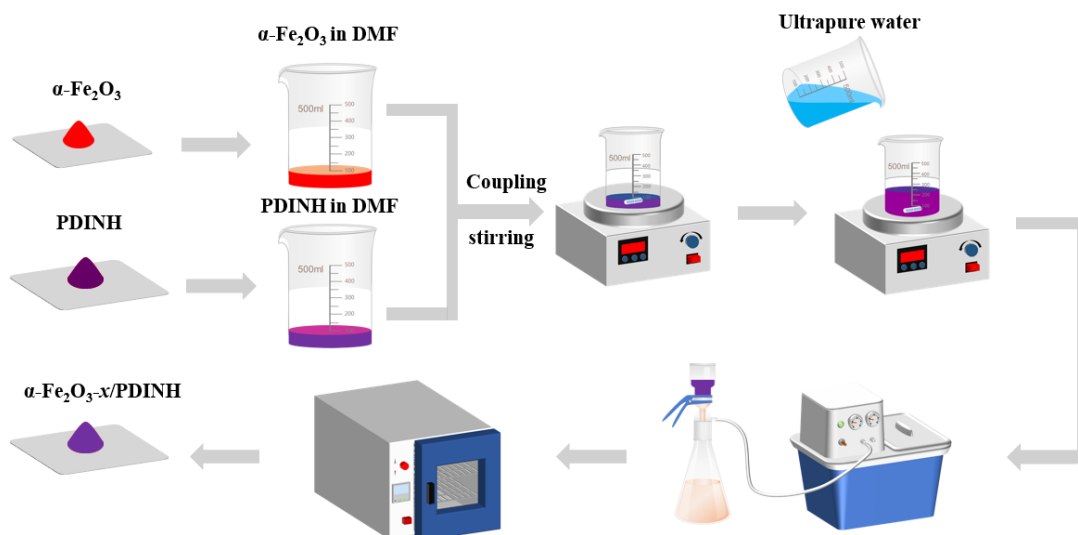
表 3-1 实验试剂

Table 3-1 Experimental reagents

试剂名称	规格	生产厂家
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 (HCl)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
叔丁醇 (tBuOH)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碘化钾 (KI)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
对苯醌 (BQ)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
茚-3,4,9,10-四甲酰二亚胺 (PDINH)	分析纯	伊诺凯化学试剂有限公司
二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
α -Fe ₂ O ₃	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
橙黄II (AO7)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
结晶紫 (CV)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲基橙 (MO)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

3.2.2 α -Fe₂O₃-x/PDINH 吸附光催化剂的合成

本研究通过溶剂法合成 α -Fe₂O₃-x/PDINH 吸附光催化剂。一个典型的合成过程简要如下：将 15 mg α -Fe₂O₃ 与 85 mg PDINH 分别加入到 20 mL 和 40 mL DMF 溶液中。超声处理 10 min 后混合两溶液，随后将混合溶液在 25℃下磁力搅拌 30 min。然后将 150 mL 超纯水加入混合溶液，继续搅拌 30 min 使复合材料析出。将混合溶液通过滤膜过滤，滤膜表面截留的材料用超纯水清洗 3 次，然后放入 60 °C真空干燥箱干燥 6 h。得到的粉末状材料就是 α -Fe₂O₃-x/PDINH 吸附光催化剂。其中“x”表示光催化剂中 α -Fe₂O₃ 的质量分数。

图 3-1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 吸附光催化剂的合成工艺Figure 3-1 Synthesis process of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ adsorption photocatalyst

3.3 测试与表征

3.3.1 X射线衍射仪

同2.3.1。

3.3.2 傅里叶变换红外光谱

同2.3.2。

2.3.3 X射线光电子能谱

同2.3.3。

3.3.4 扫描电子显微镜

同2.3.4。

3.3.5 比表面积测试

通过比表面积和孔径分析仪（BET, Micromeritics ASAP 2460, 美国）确定了吸附光催化剂的比表面积、孔隙体积和孔径。

3.3.6 紫外-可见漫反射分光光度计

同2.3.6。

3.3.7 Zeta电位仪

同2.3.7。

3.3.8 光致发光光谱

同2.3.8。

3.3.9 电化学工作站

同2.3.10。

3.3.10 密度泛函理论（DFT）计算

同 2.3.11。

3.4 光催化评价装置

3.4.1 光催化降解偶氮染料

同2.4.1。

3.4.2 活性物种捕获实验评价

同2.4.2。

3.4.3 可重复使用性评价

同2.4.3。

3.5 结果与讨论

3.5.1 形貌和孔径分布

PDINH、 α -Fe₂O₃ 和 α -Fe₂O₃-15/PDINH 的形貌如图 3-2 所示。在图 3-2a 中，PDINH 的形貌呈现出短棍状，并且周围包裹着不定形的 PDINH 团簇，这是由

于在超声分散过程中，PDINH 的棍状结构发生碎裂所导致的，这与我们此前的研究一致^[218]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌呈现出球型纳米颗粒形状， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH 主要呈现出 PDINH 的形貌特征。从 EDS 元素图中可以看出，C、O、Fe、N 元素都均匀分布在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH 表面，证明了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 PDINH 表面的均匀负载。

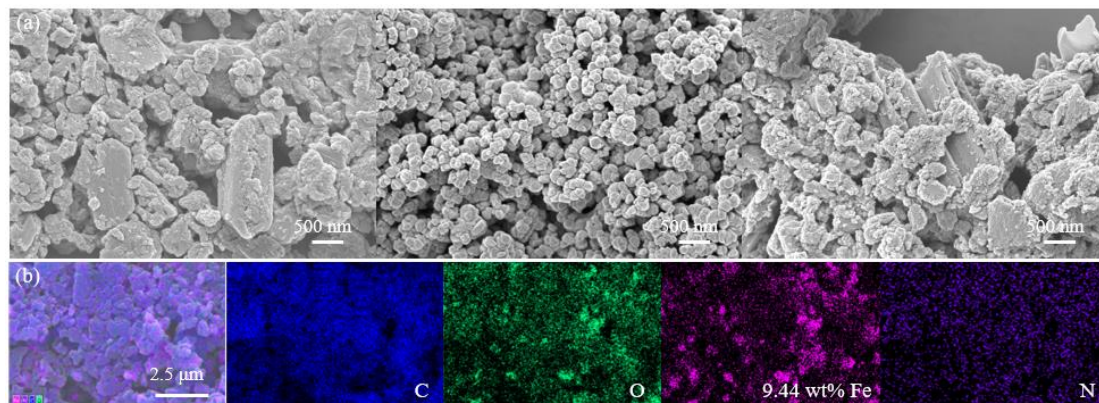


图 3-2 PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH 的 (a) SEM 和 (b) EDS 元素图

Figure 3-2 (a) SEM and (b) EDS elemental maps of PDINH, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH

采用 N_2 吸附-解吸分析方法测定了催化剂的比表面积和孔径分布。如图3-3a所示，PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH均呈现出IV型等温曲线，并具有H3型回滞环，证实了催化剂都是典型的介孔材料^[219, 220]。孔隙体积-孔径分布曲线如图3-3b所示， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的孔径分布主要集中在0-10 nm之间，而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH的孔径主要分布在10-40 nm之间，这与PDINH的孔径分布类似。催化剂的比表面积、平均孔隙体积和孔径汇总见表3-2。相较于单一PDINH和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -15/PDINH呈现出更高的比表面积和平均孔隙体积。这主要是由于在复合材料的合成过程中棒状PDINH形貌的部分破裂以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均匀包裹在PDINH上所导致，使得复合材料具有更高的对污染物的吸附和光催化降解能力。

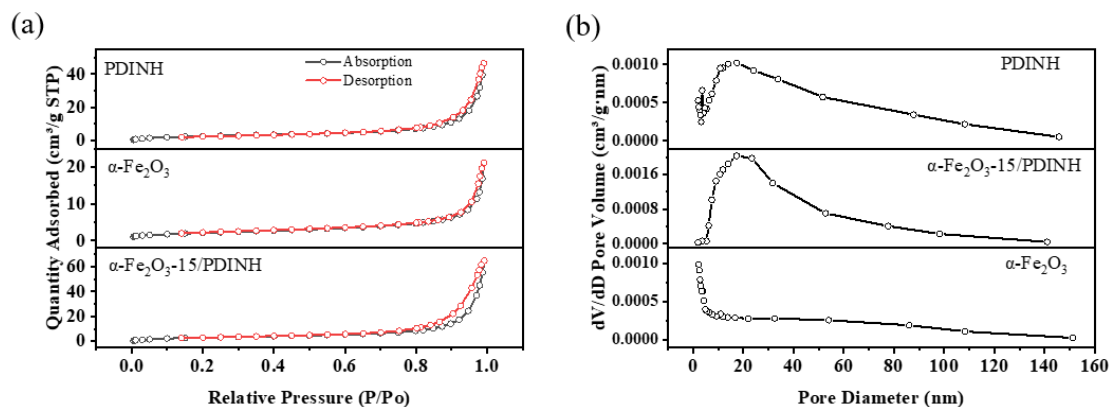


图 3-3 PDINH、 α -Fe₂O₃和 α -Fe₂O₃-15/PDINH的 (a) N₂吸附-解吸等温曲线和 (b) 孔体积-孔径分布曲线

Figure 3-3 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore volume-pore size distribution curves of PDINH, α -Fe₂O₃, and α -Fe₂O₃-15/PDINH

表 3-2 PDINH、 α -Fe₂O₃和 α -Fe₂O₃-15/PDINH的比表面积、孔隙体积和孔径

Table 3-2 Specific surface area, pore volume, and pore size of PDINH, α -Fe₂O₃, and α -Fe₂O₃-15/PDINH

样品	比表面积 (m ² /g)	孔隙体积 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
PDINH	9.9435	0.071973	28.9528
α -Fe ₂ O ₃	7.7828	0.032792	16.8533
α -Fe ₂ O ₃ -15/PDINH	11.9857	0.100271	33.4637

3.5.2 Zeta 电位和 DFT 计算

通过 Zeta 电位测试研究了 PDINH 和 α -Fe₂O₃ 的表面电荷。如图 3-4a 所示，在 pH = 5 时，PDINH 和 α -Fe₂O₃ 的电位值分别为 -24.3 mV 和 14.7 mV。这证实了 PDINH 和 α -Fe₂O₃ 存在的静电相互作用使 α -Fe₂O₃ 能够紧密负载在 PDINH 表面。此外，通过密度泛函理论 (DFT) 计算研究了 α -Fe₂O₃ 在 PDINH 上最稳定的吸附构型。如图 3-4b 所示， α -Fe₂O₃ 和 PDINH 的结合能为 -3.10 eV。进一步证实了 α -Fe₂O₃ 通过静电相互作用紧密负载在 PDINH 上。Nirjhar 等人采用 DFT 计算 MoTe₂/Ti₂CO₂ 异质光催化材料的结合能也得到了类似的结论^[221]。

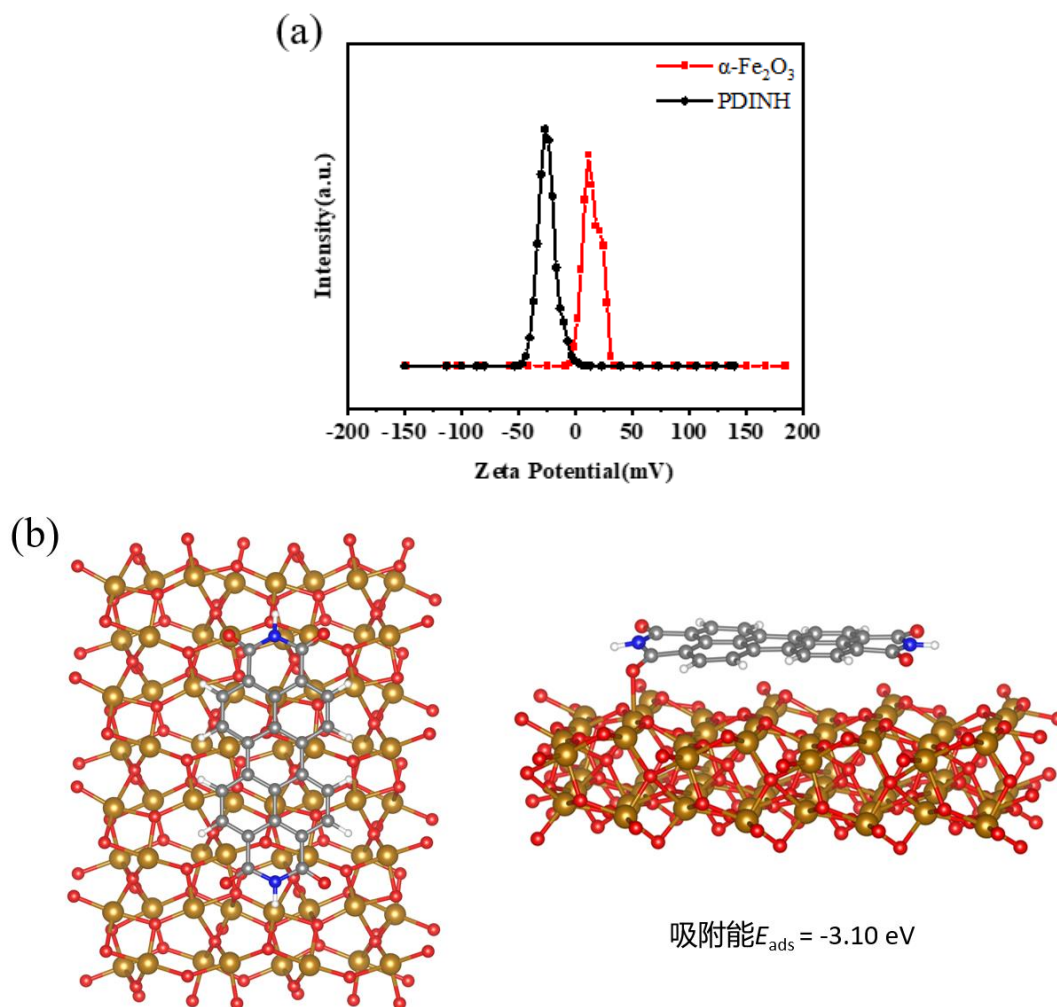


图 3-4 PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (a) zeta 电位测试, 以及 (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 PDINH 上最稳定的吸附构型

Figure 3-4 (a) The zeta potential test results of PDINH and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and (b) the most stable adsorption configuration of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on PDINH

3.5.3 表面化学组成

通过 FTIR 和 XRD 确定了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 吸附光催化剂的表面化学组成。如图 3-5a 所示, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 在 $700 - 500\text{cm}^{-1}$ 处的峰值是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15}$ 中 Fe-O 的拉伸振动引起的^[222]。在 3159cm^{-1} 和 3038cm^{-1} 处的峰代表 PDINH 中 N-H 的伸缩振动。在 $1600 - 1500\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰是由于 PDINH 的 C-N 伸缩振动和 PDINH 中的 N-H 键引起的。另外, 位于 1680cm^{-1} 的峰是由于 PDINH 中 C=O 的不对称振动引起的^[223-226]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的 FTIR 谱呈现出了 PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰。图 3-5b 展示了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的 XRD 图谱。

在谱图中, PDINH 的特征峰分别在 7.27 Å、4.45 Å、3.55 Å、3.26 Å 和 2.93 Å 处存在。其中, 3.55 Å 和 3.26 Å 处的峰分别归因于扭曲排列的距离和 PDINH 骨架之间的 π - π 距离^[227, 228]。 α -Fe₂O₃ 的特征峰分别位于 3.68 Å、2.70 Å、2.52 Å、2.21 Å、1.84 Å、1.69 Å 处, 分别对应 α -Fe₂O₃ 标准卡片 (PDF#33-0664) 中的 (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6) 晶面^[229]。PDINH 与 α -Fe₂O₃ 特征峰的存在进一步证明了 α -Fe₂O₃-15/PDINH 吸附光催化剂的成功合成。

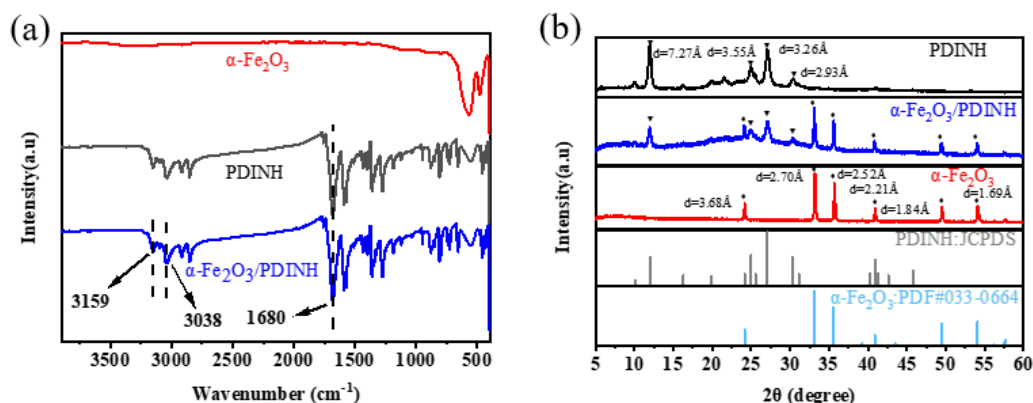


图 3-5 PDINH、 α -Fe₂O₃ 和 α -Fe₂O₃-15/PDINH 的 (a) FTIR 和 (b) XRD 光谱图

Figure 3-5 The (a) FTIR and (b) XRD spectra of PDINH, α -Fe₂O₃, and α -Fe₂O₃-15/PDINH

α -Fe₂O₃-15/PDINH 的 XPS 图谱如图 3-6 所示。在图 3-6b 中, α -Fe₂O₃-15/PDINH 在 284.8、286.5、287.9、289.2 eV 处分别有四个明显的特征峰。他们分别代表了碳污染、sp² 杂化碳与-NH₂ 结合、PDINH 中的 O=C-N 键以及 C=O 键^[224]。在图 3-6c 中, α -Fe₂O₃-15/PDINH 在 531.2 和 532.9 eV 处有两个主峰。他们分别代表了 C=O 键的存在和酸酐氧原子的存在^[230]。复合材料的 Fe 2p 图谱在 711.0 和 724.5 eV 处的特征峰对应于 α -Fe₂O₃ 中的 Fe³⁺^[231, 232]。

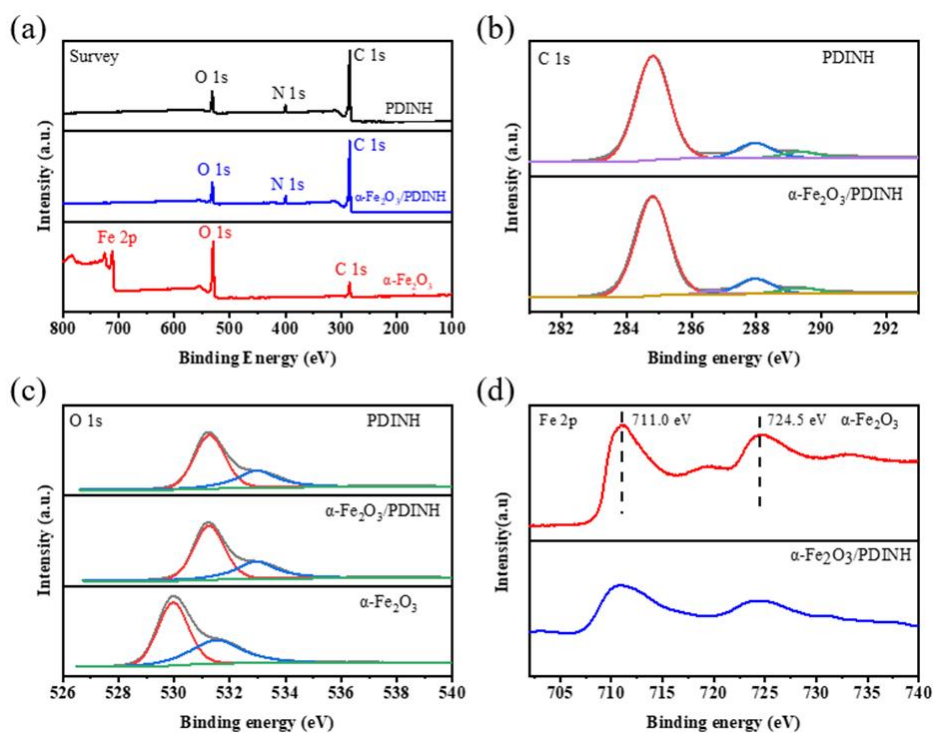


图 3-6 PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的 XPS 光谱图，(a) 全谱，(b) C 1s，(c) O 1s，(d) Fe 2p

Figure 3-6 The XPS spectra of PDINH, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$, including (a) survey spectra, (b) C 1s, (c) O 1s, and (d) Fe 2p spectra

3.5.4 能带位置

通过 UV-vis DRS 和 VB-XPS 光谱确定了 PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度和价带位。如图 3-7a 所示，PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 在可见光范围内都有较好的光吸收能力。其中，通过计算得出 PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度分别为 2.01 eV 和 1.88 eV。如图 3-7c、d 所示，PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的价带位置分别为 1.67 eV 和 2.45 eV。

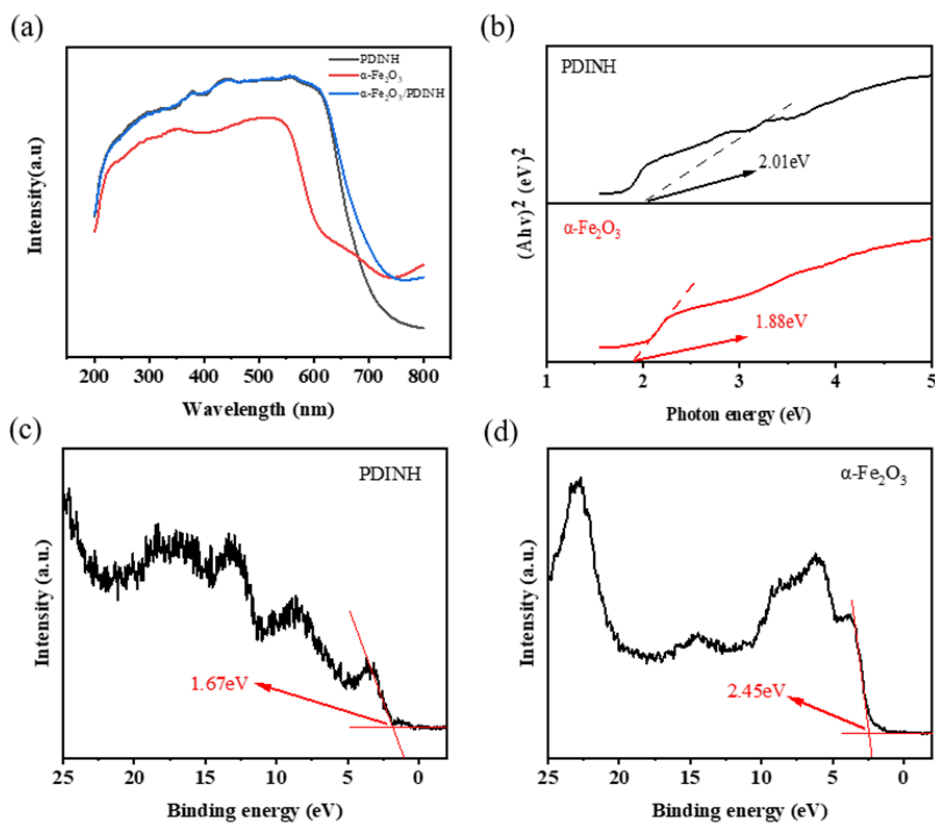


图 3-7 PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的 (a) UV-vis DRS 光谱, (b) PDINH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度和 (c、d) VB-XPS 图谱

Figure 3-7 (a) The UV-vis DRS spectra of PDINH, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$, (b) the bandgap widths of PDINH and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and (c, d) VB-XPS spectra

3.5.5 光生载流子分离与迁移的表征

通过电化学工作站测定了PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的光电性能。在光电流响应实验中,光电流的大小与光生载流子的迁移速率有关。如图3-8a所示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的光电流信号明显强于单一PDINH和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,这说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在PDINH上的负载使复合材料的光生载流子迁移速率明显提高。利用电化学交流阻抗谱(EIS)研究了样品在光照条件下的电荷分离过程。曲线的半径减小表明界面电荷转移速率增大,如图3-8b所示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的Nyquist曲线半径小于单一PDINH和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这说明复合材料中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在加速了光生载流子在催化剂表面的传输效率,更有利于电子-空穴对的分离。利用光致发光光谱法研究了光生载流子的复合速率。如图3-8c所示,在645 nm激发光下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 和PDINH在716 nm处表现出较强的荧光发射峰。与单一

PDINH相比, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的荧光光谱呈现明显的猝灭现象。表明相较于单一光催化剂, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的电子-空穴对复合率显著降低^[224], 进一步证明了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的光催化性能显著优于单一PDINH和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

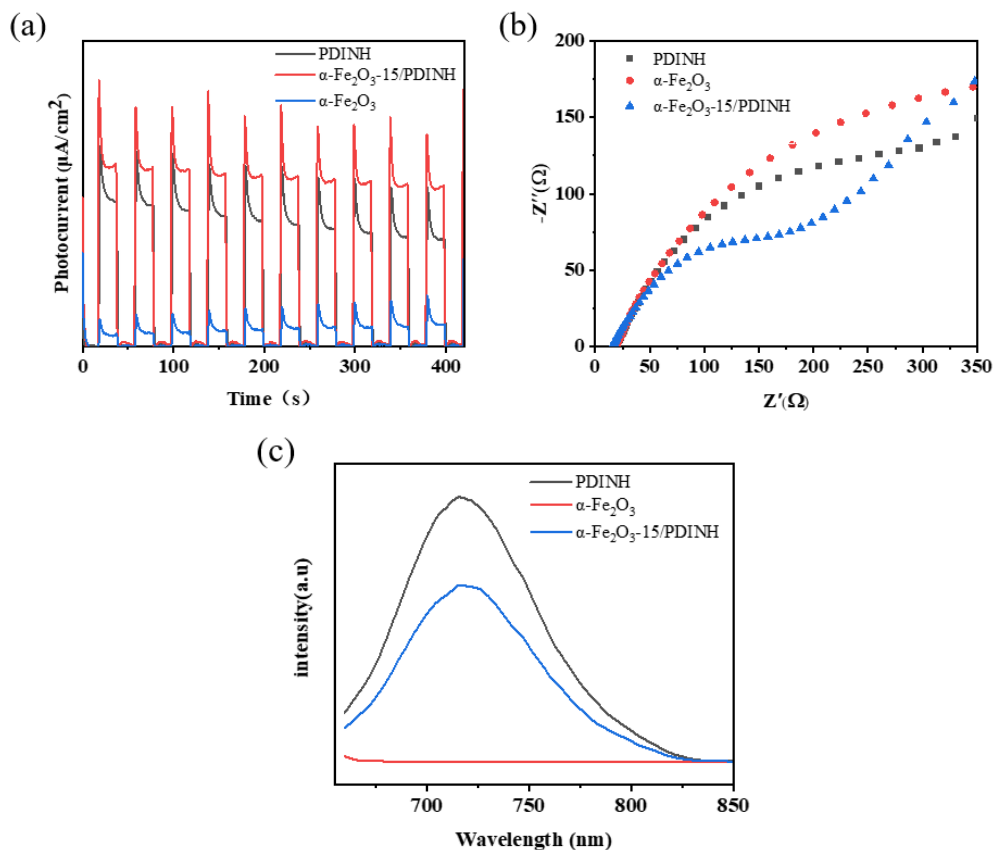


图 3-8 PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的 (a) 光电流响应光谱, (b) 电化学阻抗谱和 (c) 光致发光光谱

Figure 3-8 (a) The photocurrent response spectra, (b) the electrochemical impedance spectra, and (c) the photoluminescence spectra of PDINH, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$

3.6 光催化降解实验

通过不同比例的吸附光催化剂研究了不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对MO吸附降解的性能影响。如图3-9a所示, 在黑暗条件下, 单一PDINH对MO的吸附效果最弱, 随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量的提高, 复合催化剂对MO的吸附性能逐步提升。其中单一PDINH、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-30/PDINH}$ 对MO的吸附量分别为2%、38%和50%。在随后的光催化过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 对MO的降解效率显著高于PDINH。在光催化反应结束后, PDINH对MO的去除率仅为63%, 这是由于

单一PDINH具有较高的电子-空穴对复合率。而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对MO的去除率可以达到93%，这说明在PDINH表面负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 显著提高了光催化性能。随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量的提高，复合材料的吸附性能和光催化性能都逐渐提高。但是过量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对导致复合材料的光催化性能降低，这是由于过多的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会无法均匀负载在PDINH表面从而产生团聚。而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 本身的光催化性能远远弱于PDINH。

与此前报道的光催化剂相比（ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在210 min内对MO去除率为62%^[233]，自组装PDINH在8 h内对MO去除率为40%^[227]，TSANH₄ZSM5在4 h内对MO的去除率为75%^[234]）， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 具有更高的对MO的去除效率。一方面，这归因于Z型异质结的成功构建，提高了光生载流子的迁移速率，降低了电子空穴对的复合率，使其光催化活性得到提高。另一方面，由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在使得复合材料对阴离子偶氮染料的吸附能力得到极大增强，进一步提高了对目标污染物的去除效率。

通过5次循环实验研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的可重复利用性。如图3-9b所示，在5次循环实验中，反应结束后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对MO的去除率分别为95%、86%、84%、82%和81%。证明了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 拥有较好的稳定性和可重复使用性。

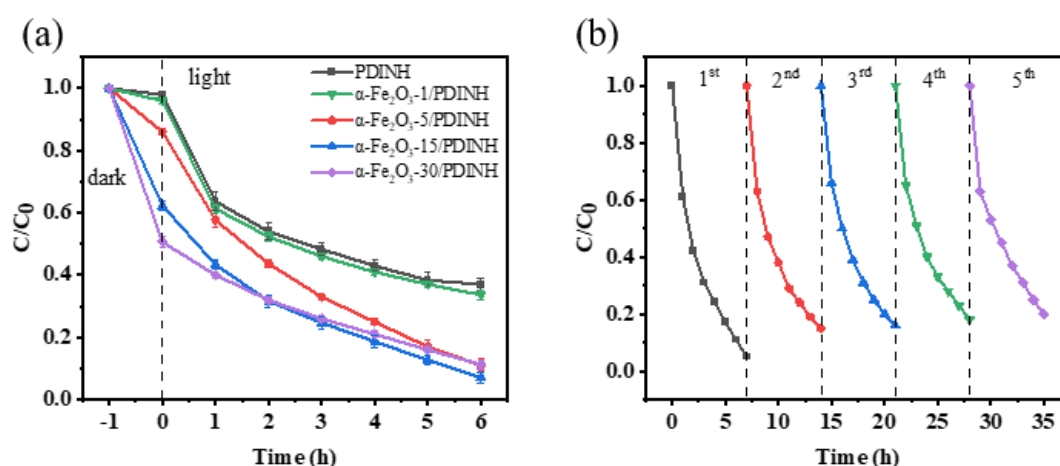


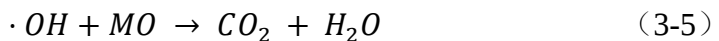
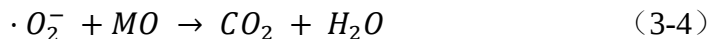
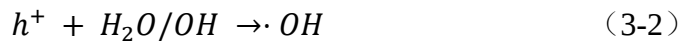
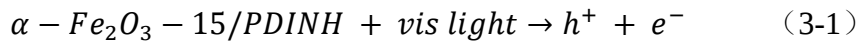
图 3-9 (a) 可见光下不同比例吸附光催化剂对MO的吸附降解图和 (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 降解MO的循环实验

Figure 3-9 (a) The adsorption and degradation of MO by different ratios of photocatalysts under visible light and (b) the cyclic experiment of MO degradation by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$

3.7 吸附光催化机理

如图3-10a所示, 在pH = 5时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的zeta电位值为8.7 mV。正的表面电荷有利于提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对阴离子染料的吸附作用。如图3-10b所示, 通过 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对不同偶氮染料的吸附光催化降解实验可知, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对阴离子染料橙黄II (AO7) 和MO的吸附效率明显优于阳离子染料结晶紫 (CV), 进一步证实了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 对阴离子染料的较强吸附能力。此外, 通过自由基猝灭实验研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 光催化降解MO的机理。如图3-10c所示, 采用碘化钾 (KI)、对苯醌 (*p*-BQ) 和叔丁醇 (TBA) 作为空穴 (h^+)、超氧阴离子自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的捕获剂。在不添加猝灭剂的条件下, 反应结束后, MO的去除率达到了94%。在添加了KI、*p*-BQ和TBA后, MO的去除率分别为89%、61%和77%。说明 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都参与了对MO的降解。其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对MO的降解起主要作用。

根据公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ ^[235], PDINH的VB和CB位置分别为1.67和-0.34 eV, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的VB和CB位置分别为2.45和0.57 eV。根据以上分析, 我们提出了一个Z型异质结光生载流子分离和迁移的机理^[236]。如图3-11所示, 由于PDINH与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间良好的能带匹配性, 形成了有利于载流子分离的内建电场。在可见光照射下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的LUMO轨道的光生电子与PDINH的HOMO中的光生空穴迅速复合。PDINH的LUMO轨道中的光生电子可以将 O_2 还原生成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的HOMO轨道中光生空穴可以将 H_2O 氧化生成 $\cdot\text{OH}$ 。Z型异质结的形成使得更负的LUMO轨道和更正的HOMO轨道进行氧化还原反应, 大大增强了吸附光催化剂的氧化还原能力。同时使得PDINH中的 e^- 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的 h^+ 得以保留, 保证了载流子的有效分离。基于以上结果, 可以得出MO在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 体系中的光催化降解过程的公式 (3-1) - (3-5):



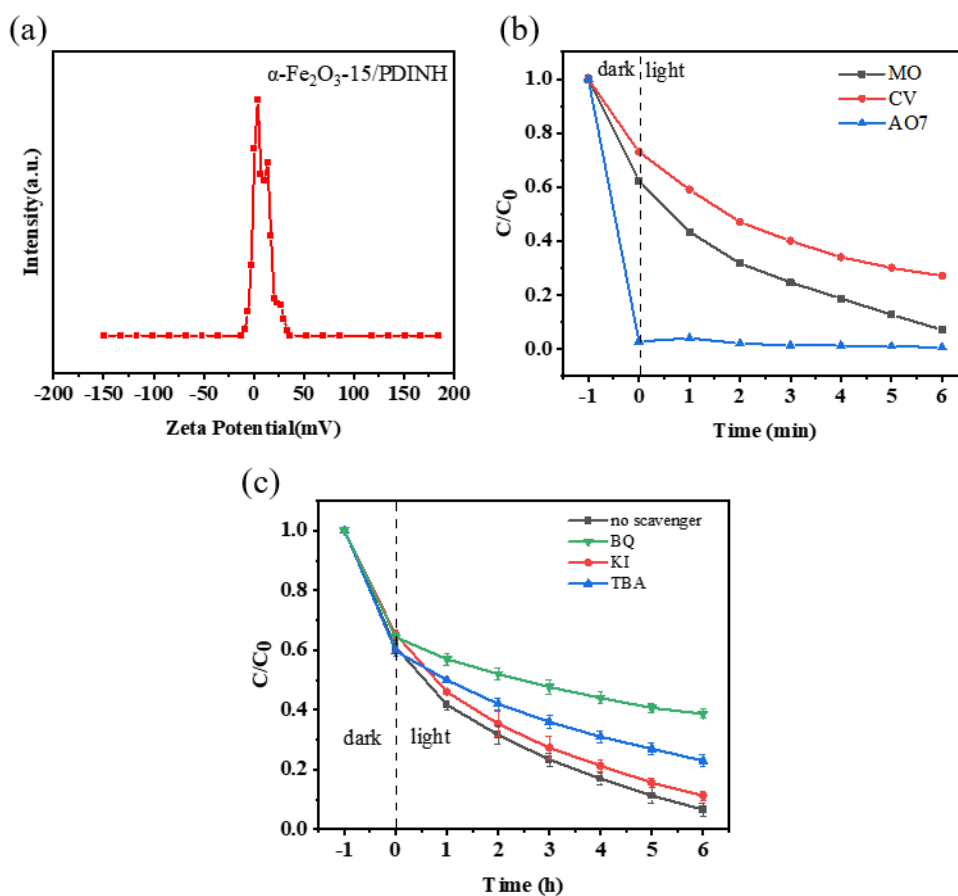


图 3-10 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 的zeta电位测试、(b) 不同偶氮染料吸附光催化实验和 (c) 自由基猝灭试验

Figure 3-10 (a) The zeta potential test of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$, (b) the photocatalytic experiment of different azo dyes, and (c) the free radical quenching test

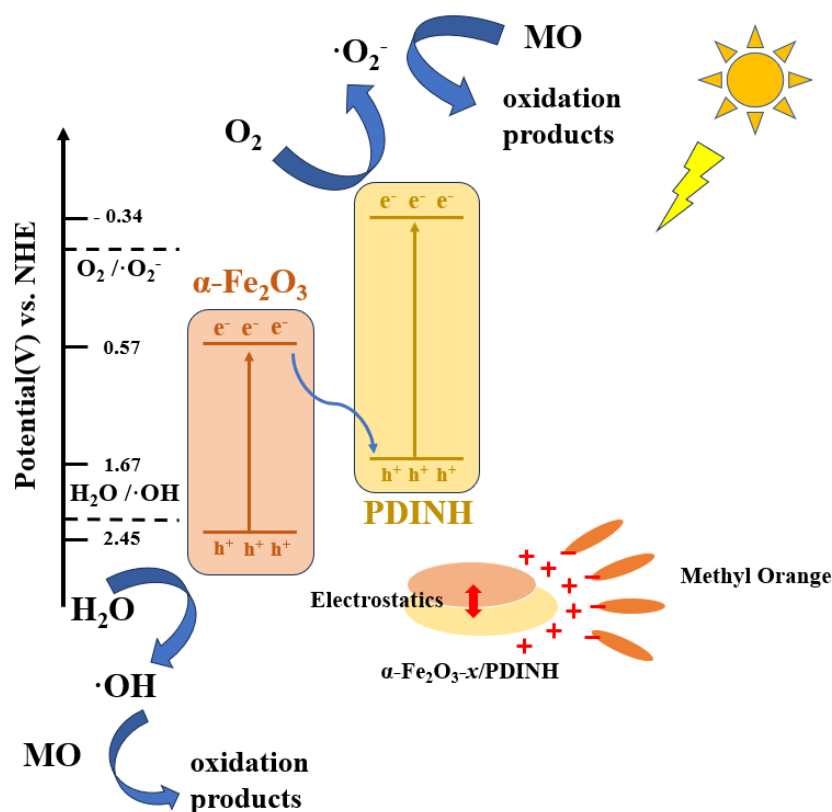


图 3-11 光催化过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 吸附光催化剂上光生载流子的分离和转移及其可能的
光催化机制

Figure 3-11 The separation and transfer of photo-generated charge carriers on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ photocatalysts during the photocatalytic process, along with its potential photocatalytic mechanism

3.8 小结

本研究通过溶剂法制备了一种新型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 吸附光催化剂，用于去除废水中的阴离子偶氮染料。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在显著提高了复合材料的吸附性能和光催化活性。在最优条件下，对 MO 的去除率可达到 93%。循环实验证明， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 有较高的稳定性和可重复使用性。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x/PDINH}$ 双功能材料的构建为废水中有机污染物的去除提供了一种新策略。

第4章 结论与展望

4.1 结论

本文详细介绍了光催化剂在环境领域的发展历程、研究现状以及其局限性。为此还介绍了光催化剂改性提高其活性的诸多方法。最后，引入了构建PDINH基异质结复合光催化材料以提升光催化性能的策略，并探究了其在处理含苯酚废水以及印染废水的能力。本研究的主要结论如下：

(1) 采用共沉淀法制备了FePc-x/PDINH光催化剂。Zeta电位实验证实，静电相互作用使得FePc紧密负载在PDINH表面。HRTEM证实了PDINH与FePc之间异质结的形成。电化学测试证明了FePc的存在显著提高了复合材料光生载流子的迁移速率，并且缓解了电子空穴对的复合率。与单一PDINH和FePc相比，FePc-x/PDINH在可见光下表现出更高的光催化活性。在最优条件下，反应30 min后，FePc-15/PDINH对苯酚的降解率可达95.7%，分别是PDINH和FePc的13.6倍和248.8倍。这归因于II型异质结的构建提高了光生载流子的迁移速率，从而提高了光催化活性。并且，FePc在PDINH表面的均匀负载极大缓解了FePc易于团聚的问题。此外，该材料还具有良好的稳定性和可重复利用性。在5次循环实验后，FePc-15/PDINH仍然保持了对苯酚85.3%的降解率。表明FePc-x/PDINH在废水处理和环境修复方面具有巨大的应用潜力。

(2) 通过溶剂法制备了 α -Fe₂O₃-x/PDINH吸附光催化剂。Zeta电位测试以及DFT计算证实了 α -Fe₂O₃与PDINH之间通过静电相互作用紧密吸附。BET测试表明， α -Fe₂O₃的存在显著提高了复合材料的比表面积和平均孔隙体积。电化学测试证实，复合材料的光生载流子迁移速率显著优于单一PDINH和 α -Fe₂O₃。通过吸附光催化降解实验可以得出，相较于单一光催化材料， α -Fe₂O₃-x/PDINH表现出了更强的光催化性能。此外， α -Fe₂O₃的负载提高了复合材料的吸附性能。在最优条件下，一次反应结束后， α -Fe₂O₃-15/PDINH对MO的去除率为93%，远远高于单一PDINH的63%。通过对不同偶氮染料的吸附光催化降解性能测试可知， α -Fe₂O₃-15/PDINH对阴离子偶氮染料的去除速率显著高于阳离子偶氮染料。这归因于正的表面电荷提高了 α -Fe₂O₃-15/PDINH对阴离子染料的吸附作用。

此外, 通过循环实验证实了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-15/PDINH}$ 具有良好的稳定性和可重复使用性。以上结果表明, 这种将吸附与光催化相结合的污染物去除策略在污水处理方面具有较高的发展潜力。

4.2 展望

光催化技术的发展使其在环境领域拥有更多的应用空间。同时, 异质结的构建对于提升光催化技术的处理效率也至关重要。在本研究中, 通过构建不同的PDINH基异质结光催化剂, 得到了拥有较高光催化活性和吸附性能的复合材料。证明了其优秀的应用潜力。然而PDINH基复合光催化剂还面临着许多问题。如半导体材料的带隙位置限制了其氧化还原反应的强度, 光催化材料对光的利用率较低, 以及吸附光催化剂对阳离子染料的吸附性能不佳等问题。这些问题需要被进一步研究, 以此不断拓宽PDINH基光催化材料的应用范围。

参考文献

- [1] Woodward R L. Environmental Hazards[J]. New England Journal of Medicine, 1966, 275(15):819-824.
- [2] Awfa D, Ateia M, Fujii M, et al. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature[J]. Water Research, 2018, 142:26-45.
- [3] Deng Q S, Cuesta L, Alvarado R, et al. Nexus between government stability and environmental pollution[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434:140061.
- [4] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Research, 2010, 44(10):2997-3027.
- [5] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review[J]. Water Research, 2016, 88:428-448.
- [6] Li D, Shi W. Recent developments in visible-light photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6):792-799.
- [7] Wenderich K, Mul G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(23):14587-14619.
- [8] Zhang L, Mohamed H H, Dillert R, et al. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(4):263-276.
- [9] Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244:1021-1064.
- [10] Zhang Z, Qian J, Wang X, et al. A Three-in-One Integrated Cs₃Bi₂Br₉@Co₃O₄ Heterostructure with Photoinduced Self-Heating Effect for Synergistically Enhancing the Photothermal CO₂ Reduction[J]. Small, 2024, n/a(n/a):2401601.
- [11] Zhou G, Lei B, Dong F. Lewis Acid Sites in (110) Facet-Exposed BiOBr Promote C–H Activation and Selective Photocatalytic Toluene Oxidation[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(7):4791-4798.
- [12] Lv S, Cong Y, Chen X, et al. Developing fine-tuned metal–organic frameworks for photocatalytic treatment of wastewater: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433:133605.
- [13] Jiang L, Yuan X, Pan Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217:388-406.
- [14] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):37-38.
- [15] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16(6):697-701.
- [16] Long Z, Li Q, Wei T, et al. Historical development and prospects of photocatalysts for

- pollutant removal in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395:122599.
- [17] Soni V, Singh P, Khan A A P, et al. Photocatalytic transition-metal-oxides-based p-n heterojunction materials: synthesis, sustainable energy and environmental applications, and perspectives[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2023, 13(2):129-166.
- [18] Li X, Chen Y, Tao Y, et al. Challenges of photocatalysis and their coping strategies[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(6):1315-1345.
- [19] Meng X, Liu L, Ouyang S, et al. Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32):6781-6803.
- [20] Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction Photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20):1601694.
- [21] Kumar P, Kumar A, Rizvi M A, et al. Surface, optical and photocatalytic properties of Rb doped ZnO nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514:145930.
- [22] Li W, Wang G, Feng Y, et al. Efficient photocatalytic performance enhancement in Co-doped ZnO nanowires coupled with CuS nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428:154-164.
- [23] Zhao W, Li J, She T, et al. Study on the Photocatalysis Mechanism of the Z-Scheme Cobalt Oxide Nanocubes/Carbon Nitride Nanosheets Heterojunction Photocatalyst with High Photocatalytic Performances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402:123839.
- [24] Huo P, Li J, Ye Z, et al. Fabricated temperature sensitive photocatalyst of PNIPAM@ZnO/C for controllable photocatalytic activity[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(12):2259-2262.
- [25] Zhang R, Zhang A, Cao Y, et al. Mo-doped carbon nitride homojunction to promote oxygen activation for enhanced photocatalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401:126028.
- [26] Ma Y, Wang S, Duan X. Recent advances in direct gas-solid-phase photocatalytic conversion of CO₂ for porous photocatalysts under different CO₂ atmospheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455:140654.
- [27] Rezaei R, Mohseni M. Impact of pH on the kinetics of photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205:302-309.
- [28] Fan J, Zhao Y, Du H, et al. Light-Induced Structural Dynamic Evolution of Pt Single Atoms for Highly Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23):26752-26765.
- [29] Yu H, Chen W, Wang X, et al. Enhanced photocatalytic activity and photoinduced stability of Ag-based photocatalysts: The synergistic action of amorphous-Ti(IV) and Fe(III) cocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187:163-170.
- [30] Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50):1901997.
- [31] Bi T, Du Z, Chen S, et al. Preparation of flower-like ZnO photocatalyst with oxygen vacancy to enhance the photocatalytic degradation of methyl orange[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614:156240.
- [32] Zhang Y, Guo S, Xin X, et al. Plasmonic MoO₃ as co-catalyst of MoS₂ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504:144291.

- [33] Qureshi W A, Hong X, He X, et al. Dual plasmonic Au and TiN cocatalysts to boost photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemosphere*, 2022, 291:132987.
- [34] Nguyen M B, Le G H, Nguyen T D, et al. Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420:126560.
- [35] Li G, Yang C, He Q, et al. Ag-based photocatalytic heterostructures: Construction and photocatalytic energy conversion application[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3):107374.
- [36] Shang H, Huang S, Li H, et al. Dual-site activation enhanced photocatalytic removal of no with Au/CeO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386:124047.
- [37] He J, Shao D W, Zheng L C, et al. Construction of Z-scheme Cu₂O/Cu/AgBr/Ag photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203:917-926.
- [38] Li X, Shen R, Ma S, et al. Graphene-based heterojunction photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430:53-107.
- [39] Putritama V, Fauzia V, Supangat A. The effect of the layer number of MoS₂ nanosheets on the photocatalytic efficiency of ZnO/MoS₂[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21:100745.
- [40] Li L, Yang H, Yang P. WS₂/MoSe₂ van der Waals heterojunctions applied to photocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650:1312-1318.
- [41] Liu Y, Xin X, Shi Y, et al. Three-ligand Ti-MOFs for high-efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482:149193.
- [42] Araya T, Jia M, Yang J, et al. Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203:768-777.
- [43] Dong Q, Chen Z, Zhao B, et al. In situ fabrication of niobium pentoxide/graphitic carbon nitride type-II heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608:1951-1959.
- [44] Gong H, Li Z, Chen Z, et al. NiSe/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Composite Nanoparticles for Use in p-n Heterojunction-Based Photocatalysts for Solar Energy Harvesting[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(4):3665-3674.
- [45] Wang J, Wang Y, Li K, et al. Lateral Fully Organic P-N Diodes Created in a Single Donor-Acceptor Copolymer[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(5):2106624.
- [46] Tsai M, Li M, Retamal J R D, et al. Single Atomically Sharp Lateral Monolayer p-n Heterojunction Solar Cells with Extraordinarily High Power Conversion Efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32):1701168.
- [47] Liu C, Dai H, Tan C, et al. Photo-Fenton degradation of tetracycline over Z-scheme Fe-g-C₃N₄/Bi₂WO₆ heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310:121326.
- [48] Yuan Y, Pan J, Yin W, et al. Effective strategies to promote Z(S)-scheme photocatalytic water splitting[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(3):108724.
- [49] Lu C, Dong W, Zou Y, et al. Direct Z-Scheme SnSe₂/SnSe Heterostructure Passivated by Al₂O₃ for Highly Stable and Sensitive Photoelectrochemical Photodetectors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(4):6156-6168.
- [50] Wang G, Tang W, Xu C, et al. Two-dimensional CdO/PtSSe heterojunctions used for Z-scheme photocatalytic water-splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 599:153960.

- [51] Zhang X, Wang X, Li G, et al. Construction of electron donor-acceptor Z-scheme heterojunction for boosting photocatalytic H₂ production[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 635:157625.
- [52] Yin N, Chen H, Yuan X, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of norfloxacin via Bi₂Sn₂O₇/PDIH Z-scheme heterojunction: Influence and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436:129317.
- [53] Wang P, Ba X, Zhang X, et al. Direct Z-scheme heterojunction of PCN-222/CsPbBr₃ for boosting photocatalytic CO₂ reduction to HCOOH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457:141248.
- [54] Su J, Zhang T, Wang L, et al. Surface treatment effect on the photocatalytic hydrogen generation of CdS/ZnS core-shell microstructures[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(3):489-497.
- [55] Kanagaraj T, Thiripuranthagan S. Photocatalytic activities of novel SrTiO₃ – BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207:218-232.
- [56] Chen X, Guo Y, Bian R, et al. Titanium carbide MXenes coupled with cadmium sulfide nanosheets as two-dimensional/two-dimensional heterostructures for photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613:644-651.
- [57] Bai S, Zhang N, Gao C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 53:296-336.
- [58] Sun Q, Cortie D, Zhang S, et al. The Formation of Defect-Pairs for Highly Efficient Visible-Light Catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(11):1605123.
- [59] Dong C, Ma Z, Qie R, et al. Morphology and defects regulation of carbon nitride by hydrochloric acid to boost visible light absorption and photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217:629-636.
- [60] Montero-Muñoz M, Ramos-Ibarra J E, Rodríguez-Páez J E, et al. Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448:646-654.
- [61] Liu Y, Hu Z, Yu J C. Photocatalytic degradation of ibuprofen on S-doped BiOBr[J]. *Chemosphere*, 2021, 278:130376.
- [62] Sun W, Dong Y, Zhai X, et al. Crystal facet engineering of BiVO₄/CQDs/TPP with improved charge transfer efficiency for photocatalytic water oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430:132872.
- [63] Li H, Xue S, Cao F, et al. Enhanced nitrate reduction by metal deposited g-C₃N₄/rGO/TiO₂ Z-schematic photocatalysts: Performance and mechanism comparison of Pd-Cu and Ag[J]. *Chemosphere*, 2023, 325:138336.
- [64] Yao Y, Zhang H, Hu K, et al. Carbon dots based photocatalysis for environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2):107336.
- [65] Wang W, Sheng Q, Zhi G, et al. A strategy of adjusting band alignment to improve photocatalytic degradation and photocatalytic hydrogen evolution of CuSbS₂[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 639:158251.
- [66] Huang X, Zhang K, Peng B, et al. Ceria-Based Materials for Thermocatalytic and Photocatalytic Organic Synthesis[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15):9618-9678.
- [67] Echabbi F, Hamlich M, Harkati S, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by the

- use of titanium-doped Calcined Mussel Shells CMS/TiO₂[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5):103293.
- [68] Cha B J, Saqlain S, Seo H O, et al. Hydrophilic surface modification of TiO₂ to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification[J]. Applied Surface Science, 2019, 479:31-38.
- [69] Wang W, Sheng Q, Zhi G, et al. A strategy of adjusting band alignment to improve photocatalytic degradation and photocatalytic hydrogen evolution of CuSbS₂[J]. Applied Surface Science, 2023, 639:158251.
- [70] Marzo L, Pagire S K, Reiser O, et al. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis?[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(32):10034-10072.
- [71] Pan X, Dong W, Zhang J, et al. TiO₂/Chlorophyll S-Scheme Composite Photocatalyst with Improved Photocatalytic Bactericidal Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33):39446-39457.
- [72] Sun X, Wang C, Su D, et al. Application of Photocatalytic Materials in Sensors[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(5):1900993.
- [73] Chen D, Cheng Y, Zhou N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268:121725.
- [74] Chae Y, Kim L, Kim D, et al. Deriving hazardous concentrations of phenol in soil ecosystems using a species sensitivity distribution approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399:123036.
- [75] Mukherjee S, Basak B, Bhunia B, et al. Potential use of polyphenol oxidases (PPO) in the bioremediation of phenolic contaminants containing industrial wastewater[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2013, 12(1):61-73.
- [76] Villegas L G C, Mashhadi N, Chen M, et al. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater[J]. Current Pollution Reports, 2016, 2(3):157-167.
- [77] Zhao L, Xiao D, Liu Y, et al. Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater[J]. Water Research, 2020, 172:115494.
- [78] Chen M, Li L, Zhong L, et al. Complete removal of 4-fluorophenol using a novel optical fiber photocatalysis-biodegradation-ion-adsorption system[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464:142631.
- [79] Golbaz S, Jafari A J, Rafiee M, et al. Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253:251-257.
- [80] Meng W, Hu R, Yang J, et al. Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(8):1283-1292.
- [81] Merzouk B, Gourich B, Sekki A, et al. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1):207-214.
- [82] Rawat D, Mishra V, Sharma R S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes[J]. Chemosphere, 2016, 155:591-605.
- [83] Wang Q, Zhao Y, Shi Z, et al. Magnetic amino-functionalized-MOF(M = Fe, Ti, Zr)@COFs with superior biocompatibility: Performance and mechanism on adsorption of azo dyes in

- soft drinks[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420:129955.
- [84] Reddy C N, Kumar A N, Mohan S V. Metabolic phasing of anoxic-PDBR for high rate treatment of azo dye wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343:49-58.
- [85] Lau Y, Wong Y, Teng T, et al. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246:383-390.
- [86] Vlyssides A G, Loizidou M, Karlis P K, et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(1):41-52.
- [87] Tarbajova V, Kolackova M, Chaloupsky P, et al. Physiological and transcriptome profiling of *Chlorella sorokiniana*: A study on azo dye wastewater decolorization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 460:132450.
- [88] Shang X, Song I, Lee J H, et al. Ligand-Tuned Perylene Diimide-Based Versatile Coordination Polymers for Photoluminescent Sensing and Optoelectronics[J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(19):2300534.
- [89] Yu S, Chen Y, Wu J, et al. Iris-Like Acceptor with Most PDI Units for Organic Solar Cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(34):28812-28818.
- [90] Cheng H, Huai J, Cao L, et al. Novel self-assembled phosphonic acids monolayers applied in N-channel perylene diimide (PDI) organic field effect transistors[J]. Applied Surface Science, 2016, 378:545-551.
- [91] Hoffmann J, Geffroy B, Jaques E, et al. Tuning the aggregation behaviour of BN-coronene diimides with imide substituents and their performance in devices (OLEDs and OFETs)[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(41):14720-14729.
- [92] Zhou W, Liu G, Yang B, et al. Review on application of perylene diimide (PDI)-based materials in environment: Pollutant detection and degradation[J]. Science of The Total Environment, 2021, 780:146483.
- [93] Li Y, Zhang X, Liu D. Recent developments of perylene diimide (PDI) supramolecular photocatalysts: A review[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2021, 48:100436.
- [94] Wu N, Wang C, Slattum P M, et al. Persistent Photoconductivity in Perylene Diimide Nanofiber Materials[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(5):906-912.
- [95] Spent P, Würthner F. A Perylene Bisimide Cyclophane as a “Turn-On” and “Turn-Off” Fluorescence Probe[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(35):10165-10168.
- [96] Murugan P, Ravindran E, Sangeetha V, et al. Perylene-diimide for organic solar cells: current scenario and prospects in molecular geometric, functionalization, and optoelectronic properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(48):26393-26425.
- [97] Ding H, Wang Z, Kong K, et al. Efficient and stable photocatalytic H₂ evolution by self-assembly of zirconium(iv) coordination with perylene diimide supramolecules under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(12):7675-7683.
- [98] Hu M, Zhang Y, Liu X, et al. Layer-by-Layer Solution-Processed Organic Solar Cells with Perylene Diimides as Acceptors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(25):29876-29884.
- [99] Singh P, Hirsch A, Kumar S. Perylene diimide-based chemosensors emerging in recent years: From design to sensing[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 138:116237.
- [100] Chen P, Blaney L, Cagnetta G, et al. Degradation of Ofloxacin by Perylene Diimide

- Supramolecular Nanofiber Sunlight-Driven Photocatalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3):1564-1575.
- [101] Zhang K, Wang J, Jiang W, et al. Self-assembled perylene diimide based supramolecular heterojunction with Bi_2WO_6 for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232:175-181.
- [102] Gerdes R, Wöhrle D, Spiller W, et al. Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 111(1):65-74.
- [103] Yang J, Miao H, Jing J, et al. Photocatalytic activity enhancement of PDI supermolecular via π - π action and energy level adjusting with graphene quantum dots[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281:119547.
- [104] Yang S, Deng X, Chen P, et al. Bridges engineering manipulated exciton dissociation and charge separation in small acceptors of PDI supramolecular for boosting photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441:136084.
- [105] Tang R, Gong D, Deng Y, et al. π - π Stacked step-scheme PDI/g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2@ \text{Ti}_3\text{C}_2$ photocatalyst with enhanced visible photocatalytic degradation towards atrazine via peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427:131809.
- [106] Wei W, Wei Z, Liu D, et al. Enhanced visible-light photocatalysis via back-electron transfer from palladium quantum dots to perylene diimide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230:49-57.
- [107] Liu D, Wang J, Bai X, et al. Self-Assembled PDINH Supramolecular System for Photocatalysis under Visible Light[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33):7284-7290.
- [108] Wang J, Shi W, Liu D, et al. Supramolecular organic nanofibers with highly efficient and stable visible light photooxidation performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202:289-297.
- [109] Ji X, Liu X, Guo Y, et al. Developing visible light responsive Z-scheme BN-PDI photocatalysts with good degradation performance for antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425:131260.
- [110] Wang H, Zhou Y, Wang J, et al. $\text{BiOBr}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{PDI}$ constructed for visible-light degradation of endocrine disrupting chemicals: Synergistic effects of bi-heterojunction and oxygen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433:133622.
- [111] Zheng S, Du H, Yang L, et al. PDINH bridged $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ Z-scheme heterojunction for promoted photocatalytic $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction and antibacterial activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 447:130849.
- [112] Chen T, Xu C, Zou C, et al. Self-assembly of PDINH/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites for improved photocatalytic activity based on a rapid electron transfer channel[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 584:152667.
- [113] Yi X, Ji H, Wang C, et al. Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A(Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 293:120229.
- [114] Ji Q, Cheng X, Kong X, et al. Visible-light activation of persulfate ions by Z-scheme perylene diimide/MIL-101(Cr) heterojunction photocatalyst towards efficient degradation of iohexol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435:134947.
- [115] Ji Q, Xu Z, Xiang W, et al. Enhancing the performance of pollution degradation through

- p>secondary self-assembled composite supramolecular heterojunction photocatalyst BiOCl/PDI under visible light irradiation[J].
- Chemosphere*
- , 2020, 253:126751.
- [116] Xu Y, Zhu X, Yan H, et al. Hydrochloric acid-mediated synthesis of ZnFe₂O₄ small particle decorated one-dimensional Perylene Diimide S-scheme heterojunction with excellent photocatalytic ability[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(4):1111-1122.
- [117] Dong S, Zhao Y, Yang J, et al. Visible-light responsive PDI/rGO composite film for the photothermal catalytic degradation of antibiotic wastewater and interfacial water evaporation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291:120127.
- [118] Sheng Y, Li W, Zhu Y, et al. Ultrathin perylene imide nanosheet with fast charge transfer enhances photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298:120585.
- [119] Liu J, Peng Q, Yang R, et al. Incorporating Fe, Co co-doped graphene with PDI supermolecular for promoted photocatalytic activity: A story of electron transfer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 637:94-103.
- [120] Zhang K, Wang J, Jiang W, et al. Self-assembled perylene diimide based supramolecular heterojunction with Bi₂WO₆ for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232:175-181.
- [121] Ji Q, Cheng X, Wu Y, et al. Visible light absorption by perylene diimide for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of bisphenol A[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282:119579.
- [122] Xu X, Meng L, Zhang J, et al. Full-Spectrum Responsive Naphthalimide/Perylene Diimide with a Giant Internal Electric Field for Photocatalytic Overall Water Splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(5):e202308597.
- [123] Ma C, Wang W, Li W, et al. Full solar spectrum-driven Cu₂O/PDINH heterostructure with enhanced photocatalytic antibacterial activity and mechanism insight[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448:130851.
- [124] Li X, Chen D, Li N, et al. Efficient photocatalytic hydrogen peroxide production induced by the strong internal electric field of all-organic S-scheme heterojunction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633:691-702.
- [125] Krier A, Azim-Araghi M E. The influence of NO₂ on the conductivity of chloro-aluminium phthalocyanine thin films[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997, 58(5):711-716.
- [126] Pawlowski G, Hanack M. A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines[J]. *Synthesis*, 1980, 1980:287-289.
- [127] Vagin S I, Hanack M. Synthesis and Spectroscopic Properties of Non-Symmetrical Benzo-Annulated Porphyrazines and Their Metal Complexes[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002, 2002(16):2859-2865.
- [128] Maya E M, Vázquez P, Torres T. Synthesis of Alkynyl-Linked Phthalocyanine Dyads: Push-Pull Homo- and Heterodimetallic Bisphthalocyaninato Complexes[J]. *Chemistry – A European Journal*, 1999, 5(7):2004-2013.
- [129] Sastre A, Torres T, Hanack M. Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines[J]. *Tetrahedron Letters*, 1995, 36(46):8501-8504.
- [130] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8):1596-1606.

- [131] Klyamer D D, Sukhikh A S, Krasnov P O, et al. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 372:79-86.
- [132] Ghadari R, Saei P, Sabri A, et al. Enhanced phthalocyanine-sensitized solar cell efficiency via cooperation of nitrogen-doped carbon dots[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268:122236.
- [133] Wang X, Zhao L, Wang C, et al. Phthalocyanine-Triggered Helical Dipeptide Nanotubes with Intense Circularly Polarized Luminescence[J]. *Small*, 2022, 18(4):2104438.
- [134] Kumar A, Brunet J, Varenne C, et al. Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230:320-329.
- [135] Guo J, Bai Z, Meng X, et al. Novel dopant-free metallophthalocyanines based hole transporting materials for perovskite solar cells: The effect of core metal on photovoltaic performance[J]. *Solar Energy*, 2017, 155:121-129.
- [136] Lü C, Zhan G, Chen K, et al. Anchoring Zn-phthalocyanines in the pore matrices of UiO-67 to improve highly the photocatalytic oxidation efficiency[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279:119350.
- [137] Mukherjee M, Ghorai U K, Samanta M, et al. Graphene wrapped Copper Phthalocyanine nanotube: Enhanced photocatalytic activity for industrial waste water treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 418:156-162.
- [138] Miao X, Wang B, Fan H, et al. Tremella-like Boron-doped hierarchical CN and dispersion Co phthalocyanine assembling heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465:142775.
- [139] Li G, Lian Z, Wan Z, et al. Efficient photothermal-assisted photocatalytic NO removal on molecular cobalt phthalocyanine/Bi₂WO₆ Z-scheme heterojunctions by promoting charge transfer and oxygen activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317:121787.
- [140] Zhang W, Zhou X, Huang J, et al. Noble metal-free core-shell CdS/iron phthalocyanine Z-scheme photocatalyst for enhancing photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 115:199-207.
- [141] Liu C, Cui X, Li Y, et al. A hybrid hollow spheres Cu₂O@TiO₂-g-ZnTAPc with spatially separated structure as an efficient and energy-saving day-night photocatalyst for Cr(VI) reduction and organic pollutants removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399:125807.
- [142] Qian H, Yu G, Hou Q, et al. Ingenious control of adsorbed oxygen species to construct dual reaction centers ZnO@FePc photo-Fenton catalyst with high-speed electron transmission channel for PPCPs degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291:120064.
- [143] Li B, Sun L, Bian J, et al. Controlled synthesis of novel Z-scheme iron phthalocyanine/porous WO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270:118849.
- [144] Mones A H, Banks E. Ferrimagnetism in the system Na₂O-ZnO-Fe₂O₃[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, 6(2):267-270.
- [145] Šubrt J, Hanousek F, Zapletal V, et al. Behaviour of α -Fe₂O₃ (hematite), prepared by oxidation precipitation of ferrous sulphate, on heating[J]. *Journal of Materials Science*, 1982, 17(1):215-219.

- [146] Han C, Shi J, Yang S, et al. Phase transition behavior in Fe_2O_3 nanofibers[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507:145179.
- [147] Song G, Wei M, Zhou J, et al. Modulation of the Phase Transformation of Fe_2O_3 for Enhanced Water Oxidation under a Magnetic Field[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(2):846-856.
- [148] Yang Y, Sun M, Zhou J, et al. Degradation of orange II by $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core shell nanomaterials assisted by NaHSO_3 [J]. *Chemosphere*, 2020, 244:125588.
- [149] Guo W, Wu C, Pan K, et al. Pre-exposure to Fe_2O_3 or TiO_2 Nanoparticles Inhibits Subsequent Biological Uptake of ^{55}Fe -Labeled Fe_2O_3 Nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(12):4831-4840.
- [150] Lupan O, Postica V, Wolff N, et al. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe_2O_3 Nanowire[J]. *Small*, 2017, 13(16):1602868.
- [151] Yan Z, Xu Z, Yang Z, et al. Graphene oxide/ Fe_2O_3 nanoplates supported Pt for enhanced room-temperature oxidation of formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467-468:277-285.
- [152] Li X, Wang C, Zeng Y, et al. Bacteria-assisted preparation of nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ red pigment powders from waste ferrous sulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317:563-569.
- [153] Xu H, Zhang X, Zhang Y. Modification of biochar by Fe_2O_3 for the removal of pyridine and quinoline[J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(11):1470-1480.
- [154] Kumar Y, Kumar R, Raizada P, et al. Current status of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) based Z-scheme photocatalytic systems for environmental and energy applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3):107427.
- [155] Zhang W, Chen H, Zhang L, et al. Design and fabrication of an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 3D hierarchical photoanode for improved photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773:597-604.
- [156] Suman, Singh S, Ankita, et al. Photocatalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2$ and $\text{CeO}_2@\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles for degradation of Rose Bengal dye[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):106266.
- [157] Wang X, Li Q, Zhou C, et al. ZnO rod/reduced graphene oxide sensitized by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for effective visible-light photoreduction of CO_2 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554:335-343.
- [158] Yang Y, Sun M, Zhou J, et al. Degradation of orange II by $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core shell nanomaterials assisted by NaHSO_3 [J]. *Chemosphere*, 2020, 244:125588.
- [159] Chomkitichai W, Jansanthea P, Channei D. Photocatalytic Activity Enhancement in Methylene Blue Degradation by Loading Ag Nanoparticles onto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 66(13):1995-2003.
- [160] Alamgholiloo H, Noroozi Pesyan N, Poursattar Marjani A. Visible-light-responsive Z-scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}/\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ heterojunction for boosted photodegradation of ofloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305:122442.
- [161] Leal T W, Lourenço L A, Brandão H D L, et al. Low-cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous Fenton[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359:96-103.
- [162] Sun J, Xu J, Grafmueller A, et al. Self-assembled carbon nitride for photocatalytic hydrogen evolution and degradation of p-nitrophenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205:1-10.

- [163] de Farias M B, Prediger P, Vieira M G A. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367:132980.
- [164] Zhu Y, Ji H, He K, et al. Photocatalytic degradation of GenX in water using a new adsorptive photocatalyst[J]. *Water Research*, 2022, 220:118650.
- [165] Duan L, Wang B, Heck K N, et al. Titanium oxide improves boron nitride photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448:137735.
- [166] Zhang X, Li H, Lv X, et al. Facile Synthesis of Highly Efficient Amorphous Mn-MIL-100 Catalysts: Formation Mechanism and Structure Changes during Application in CO Oxidation[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24(35):8822-8832.
- [167] Xu M, Yang J, Sun C, et al. Performance enhancement strategies of bi-based photocatalysts: A review on recent progress[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389:124402.
- [168] Tan J, Tian N, Li Z, et al. Intrinsic defect engineering in graphitic carbon nitride for photocatalytic environmental purification: A review to fill existing knowledge gaps[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421:127729.
- [169] Jourshabani M, Lee B, Shariatnia Z. From Traditional Strategies to Z-scheme Configuration in Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: Recent Progress and Future Challenges[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276:119157.
- [170] Jiang X, Yang Z, Li W, et al. Thorny hydrangea-like $\text{SnIn}_4\text{S}_8/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ as novel type-II heterojunction photocatalyst to enhance the efficient degradation of imidacloprid[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 617:156632.
- [171] Zhang D, Zhang R, Liu J, et al. 3D/2D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiFeO}_3$ as S-scheme heterojunction photocatalyst for boosted visible-light hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(8):4785-4793.
- [172] Yao X, Jiang X, Zhang D, et al. Achieving improved full-spectrum responsive 0D/3D $\text{CuWO}_4/\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ photocatalyst with synergetic effects of up-conversion, photothermal effect and direct Z-scheme heterojunction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 644:95-106.
- [173] Hu D, Song L, Yan R, et al. Valence-mixed iron phthalocyanines/(100) Bi_2MoO_6 nanosheet Z-scheme heterojunction catalysts for efficient visible-light degradation of 2-chlorophenol via preferential dechlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440:135786.
- [174] Li B, Sun L, Bian J, et al. Controlled synthesis of novel Z-scheme iron phthalocyanine/porous WO_3 nanocomposites as efficient photocatalysts for CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270:118849.
- [175] Qian H, Hou Q, Yu G, et al. Enhanced removal of dye from wastewater by Fenton process activated by core-shell $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{FePc}$ catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273:123028.
- [176] Qian H, Yu G, Hou Q, et al. Ingenious control of adsorbed oxygen species to construct dual reaction centers $\text{ZnO}@\text{FePc}$ photo-Fenton catalyst with high-speed electron transmission channel for PPCPs degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291:120064.
- [177] Wang Q, Li H, Yang J, et al. Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192:182-192.
- [178] Shi T, Li H, Ding L, et al. Facile Preparation of Unsubstituted Iron(II)

- Phthalocyanine/Carbon Nitride Nanocomposites: A Multipurpose Catalyst with Reciprocally Enhanced Photo/Electrocatalytic Activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3):3319-3328.
- [179] Zhang W, Zhou X, Huang J, et al. Noble metal-free core-shell CdS/iron phthalocyanine Z-scheme photocatalyst for enhancing photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 115:199-207.
- [180] Hafner J, Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(1):558-561.
- [181] Hafner J, Kresse G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(20):14251-14269.
- [182] Burke K, Ernzerhof M, Perdew J P. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [183] Joubert D, Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3):1758-1775.
- [184] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24):17953-17979.
- [185] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, 132:154104.
- [186] Gao X, Niu J, Wang Y, et al. Solar photocatalytic abatement of tetracycline over phosphate oxoanion decorated Bi₂WO₆/polyimide composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:123860.
- [187] Wei J, Zhao R, Luo D, et al. Atomically precise Ni₆(SC₂H₄Ph)₁₂ nanoclusters on graphitic carbon nitride nanosheets for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631:212-221.
- [188] Ma C, Wang W, Li W, et al. Full solar spectrum-driven Cu₂O/PDINH heterostructure with enhanced photocatalytic antibacterial activity and mechanism insight[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448:130851.
- [189] Wang L, Tang X, Yang Z, et al. Regulation of functional groups enable the metal-free PDINH/GO advisable antibacterial photocatalytic therapy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:139007.
- [190] Lu J, Li Z, Gao H, et al. Construction of an all-organic Z-scheme heterostructure based on 2D PDINH aggregates modified TCPP aggregates by co-assembly with enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537:148003.
- [191] Li L, Tang X, Huang S, et al. Longitudinally Grafting of Graphene with Iron Phthalocyanine-based Porous Organic Polymer to Boost Oxygen Electroreduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(22):e202301642.
- [192] Zhu M, Liu Q, Chen W, et al. Boosting the Visible-Light Photoactivity of BiOCl/BiVO₄/N-GQD Ternary Heterojunctions Based on Internal Z-Scheme Charge Transfer of N-GQDs: Simultaneous Band Gap Narrowing and Carrier Lifetime Prolonging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44):38832-38841.
- [193] Liu J, Han D, Chen P, et al. Positive roles of Br in g-C₃N₄/PTCDI-Br heterojunction for photocatalytic degrading chlorophenols[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418:129492.

- [194] Li T, Peng Y, Li K, et al. Enhanced activity and stability of binuclear iron (III) phthalocyanine on graphene nanosheets for electrocatalytic oxygen reduction in acid[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293:511-518.
- [195] Liu D, Long Y. Superior Catalytic Activity of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Supported Iron Phthalocyanines toward Oxygen Reduction Reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(43):24063-24068.
- [196] Li Y, Wang X, Wang C, et al. S-TiO₂/UiO-66-NH₂ composite for boosted photocatalytic Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation under LED visible light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399:123085.
- [197] Zhao D, Cai C. Layered Ti₃C₂ MXene modified two-dimensional Bi₂WO₆ composites with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(11):2521-2528.
- [198] Abinaya M, Govindan K, Kalpana M, et al. Reduction of hexavalent chromium and degradation of tetracycline using a novel indium-doped Mn₂O₃ nanorod photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397:122885.
- [199] Wang X, Song J, Huang J, et al. Activated carbon-based magnetic TiO₂ photocatalyst codoped with iodine and nitrogen for organic pollution degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390:190-201.
- [200] Wu C, Dai J, Ma J, et al. Mechanistic study of B-TiO₂/BiVO₄ S-scheme heterojunction photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal and H₂ production[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312:123398.
- [201] Han F, Zhang D, Salli S, et al. Copper Cocatalyst Modulated Radical Generation for Selective Heterogeneous Photosynthesis of α -Haloketones[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1):248-255.
- [202] Parra S, Olivero J, Pulgarin C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36(1):75-85.
- [203] Wei Y, Ma M, Li W, et al. Enhanced photocatalytic activity of PTCDI-C₆₀ via π - π interaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238:302-308.
- [204] Xu J, Gao Q, Wang Z, et al. An all-organic 0D/2D supramolecular porphyrin/g-C₃N₄ heterojunction assembled via π - π interaction for efficient visible photocatalytic oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291:120059.
- [205] He W, Liu L, Ma T, et al. Controllable morphology CoFe₂O₄/g-C₃N₄ p-n heterojunction photocatalysts with built-in electric field enhance photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306:121107.
- [206] Ghosh I, Ghosh T, Bardagi J I, et al. Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes[J]. *Science*, 2014, 346(6210):725-728.
- [207] Zhang Z, Chen X, Zhang H, et al. A Highly Crystalline Perylene Imide Polymer with the Robust Built-In Electric Field for Efficient Photocatalytic Water Oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(32):1907746.
- [208] Wang L, Zhang X, Yu X, et al. An All-Organic Semiconductor C₃N₄/PDINH Heterostructure with Advanced Antibacterial Photocatalytic Therapy Activity[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(33):1901965.
- [209] Lu J, Li Z, Gao H, et al. Construction of an all-organic Z-scheme heterostructure based on

- 2D PDINH aggregates modified TCPP aggregates by co-assembly with enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537:148003.
- [210] Su Q, Zhu L, Zhang M, et al. Construction of a Bioinspired Hierarchical BiVO₄/BiOCl Heterojunction and Its Enhanced Photocatalytic Activity for Phenol Degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28):32906-32915.
- [211] Chen T, Xu C, Zou C, et al. Self-assembly of PDINH/TiO₂/Bi₂WO₆ nanocomposites for improved photocatalytic activity based on a rapid electron transfer channel[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 584:152667.
- [212] Meng X, Li Z, Zhang Z. Palladium nanoparticles and rGO co-modified BiVO₄ with greatly improved visible light-induced photocatalytic activity[J]. *Chemosphere*, 2018, 198:1-12.
- [213] Feng C, Chen Z, Jing J, et al. The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(9):3000-3009.
- [214] Sun Y, Wang D, Zhu Y. Deep degradation of pollutants by perylene diimide supramolecular photocatalyst with unique Bi-planar π - π conjugation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438:135667.
- [215] Wang Q, Li H, Yang J, et al. Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H₂O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192:182-192.
- [216] Wu Z, Jing J, Zhang K, et al. Epitaxial BiP₅O₁₄ layer on BiOI nanosheets enhancing the photocatalytic degradation of phenol via interfacial internal-electric-field[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307:121153.
- [217] Meng W, Hu R, Yang J, et al. Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8):1283-1292.
- [218] Yan R, Wang M, Shan M, et al. Preparation of a novel type-II FePc/PDINH heterojunction photocatalyst via electrostatic interactions for high-efficient phenol degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 639:158257.
- [219] Wei S, Wang X, Zhang B, et al. Preparation of hierarchical core-shell C@NiCo₂O₄@Fe₃O₄ composites for enhanced microwave absorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314:477-487.
- [220] Tian X, Tian C, Nie Y, et al. Controlled synthesis of dandelion-like NiCo₂O₄ microspheres and their catalytic performance for peroxymonosulfate activation in humic acid degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331:144-151.
- [221] Nirjhar A R, Tan-Ema S J, Sahriar M A, et al. Vacancy-induced spontaneous H₂ evolution by overall water splitting on MoTe₂/Ti₂CO₂: A two-dimensional direct Z scheme heterostructure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(95):37273-37285.
- [222] Li L, She X, Yi J, et al. Integrating CoO_x cocatalyst on hexagonal α -Fe₂O₃ for effective photocatalytic oxygen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469:933-940.
- [223] Kaiser T E, Wang H, Stepanenko V, et al. Supramolecular Construction of Fluorescent J-Aggregates Based on Hydrogen-Bonded Perylene Dyes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(29):5541-5544.
- [224] Wang L, Tang X, Yang Z, et al. Regulation of functional groups enable the metal-free PDINH/GO advisable antibacterial photocatalytic therapy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:139007.
- [225] Ma C, Wang W, Li W, et al. Full solar spectrum-driven Cu₂O/PDINH heterostructure with

- enhanced photocatalytic antibacterial activity and mechanism insight[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 448:130851.
- [226] Lu J, Li Z, Gao H, et al. Construction of an all-organic Z-scheme heterostructure based on 2D PDINH aggregates modified TCPP aggregates by co-assembly with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2021, 537:148003.
- [227] Liu D, Wang J, Bai X, et al. Self-Assembled PDINH Supramolecular System for Photocatalysis under Visible Light[J]. Advanced Materials, 2016, 28(33):7284-7290.
- [228] Zheng S, Du H, Yang L, et al. PDINH bridged $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ Z-scheme heterojunction for promoted photocatalytic Cr(VI) reduction and antibacterial activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447:130849.
- [229] Yang D, Sun G, Wang X, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospindles as an efficient catalyst for optical and magnetic fields co-assisted Li-O_2 cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474:145712.
- [230] Wei Y, Ma M, Li W, et al. Enhanced photocatalytic activity of PTCDI-C60 via $\pi\text{-}\pi$ interaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238:302-308.
- [231] Wang W, Zhao W, Zhang H, et al. 2D/2D step-scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with efficient charge transfer for enhanced photo-Fenton catalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1):97-106.
- [232] Zhang R, Du B, Li Q, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoclusters confined into UiO-66 for efficient visible-light photodegradation performance[J]. Applied Surface Science, 2019, 466:956-963.
- [233] Nasirian M, Bustillo-Lecompte C F, Mehrvar M. Photocatalytic efficiency of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196:487-498.
- [234] Leal Marchena C, Lerici L, Renzini S, et al. Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 188:23-30.
- [235] Liu J, Han D, Chen P, et al. Positive roles of Br in $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PTCDI-Br}$ heterojunction for photocatalytic degrading chlorophenols[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418:129492.
- [236] Lu Z, Yu Z, Dong J, et al. Facile microwave synthesis of a Z-scheme imprinted $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag/PEDOT}$ with the specific recognition ability towards improving photocatalytic activity and selectivity for tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337:228-241.

攻读学位期间发表的学术论文目录

[1] **Rongkang Yan**, Wang M, Shan M, et al. Preparation of a novel type-II FePc/PDINH heterojunction photocatalyst via electrostatic interactions for high-efficient phenol degradation[J]. Applied Surface Science, 2023,639:158257.

[2] Wang M, **Rongkang Yan**, Shan M, et al. Fabrication of crown ether-containing copolymer porous membrane and their enhanced adsorption performance for cationic dyes: Experimental and DFT investigations[J]. Chemosphere, 2024,352:141363.

致谢

时光匆匆，转瞬间我即将完成我的研究生学业，站在论文完成的门槛前，我心中充满了感慨和感恩之情。在这段学术旅程中，我得到了无数人的支持和帮助，他们的关怀与支持成就了我今天的成果。

首先，我要衷心感谢唐海老师，在整个研究生阶段，他给予了我悉心的指导和无私的支持。唐老师不仅在学术上为我提供了宝贵的建议和指导，还在生活上给予了我无微不至的关怀，使我能够顺利完成研究工作。

感谢学业期间授课的徐大勇老师、徐晓平老师、杨晓凡老师、洪冉老师、朱美庆老师、张明老师、宋珍霞老师、张庆云老师、刘莎莎老师等，是他们悉心的教导使我对于环境领域的知识理解有了新的深度。

感谢已经毕业的刘娣、黄婷婷、方思圣、朱开轩等师兄及师姐们，他们在我日常实验以及生活中给予了我极大的帮助，教会了我许多实验的操作以及仪器的使用。感谢我的室友汪猛、邵帅、李锦程三年来的互相帮助、互相支持。

同时，我要感谢我的家人和朋友，在我学业和生活上给予了我坚实的支持和鼓励。他们的理解和支持是我不断前行的动力源泉。

最后，我要感谢所有在学术界和环境工程领域做出贡献的学者们，是他们的研究成果为我的研究提供了宝贵的参考和借鉴，使我的研究得以顺利进行。

谨以此文，向所有支持和帮助过我的人表示衷心的感谢！