

WO₃/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及性能研究

李放放, 苏雷, 苏复, 林军

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 采用溶剂热法合成具有 Z 型异质结构的 WO₃/g-C₃N₄ 复合光催化材料, 采用 XRD、XPS、SEM 等表征测试了材料的组成、形貌等, 考察其光催化性能及对盐酸四环素(TC)的降解能力, 并研究了 WO₃/g-C₃N₄ 的降解机理. 与 WO₃、g-C₃N₄ 相比, WO₃/g-C₃N₄ 复合材料降解效果明显提高, 其中 WCN-3(WO₃/g-C₃N₄-3) 的催化能力最优. 复合材料光催化活性增强可归因于其较大的比表面积为光催化反应提供了更多的活性位点. PL 测试结果显示复合材料中光生电子-空穴复合被显著抑制, 自由基捕获实验证实参与光催化降解的主要活性成分是超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h^+).

[关键词] WO₃/g-C₃N₄, Z 型异质结, 光催化降解, 盐酸四环素

[中图分类号] O643.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2023)02-0040-07

Preparation and Properties of WO₃/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst

Li Fangfang, Su Lei, Su Fu, Lin Jun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: In this paper, WO₃/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction is successfully synthesized by solvothermal method. XRD, XPS and SEM are used to characterize the composition and morphology of the materials, whereas the photocatalytic performance and their ability to degrade tetracycline hydrochloride(TC) are tested. Compared with WO₃ and g-C₃N₄, the degradation effect of WO₃/g-C₃N₄ are significantly improved and WCN-3(WO₃/g-C₃N₄-3) have the best ability. The enhanced photocatalytic activity of composite material can be attributed to its larger specific surface area, which provides more active sites. PL also shows that electron-hole pair recombination is obvious restrained. In addition, radicals capture experiments confirm that the main active components of photocatalytic degradation are superoxide ion radicals($\cdot\text{O}_2^-$) and holes(h^+).

Key words: WO₃/g-C₃N₄, Z-scheme heterojunction, photocatalytic degradation, tetracycline hydrochloride

随着工业的快速发展, 环境污染问题日益加重, 迫切需要寻求一种高效、绿色新型技术解决这一问题. 研究人员围绕太阳光驱动的光催化、太阳能电池和电催化等技术展开了大量研究. 光催化技术以其操作简单、成本低等优势促使光催化材料研究发展迅速^[1-2], 在许多领域, 特别是在水分解产氢、CO₂ 还原和有机污染物降解等方面, 展现出巨大的潜力^[3-4]. 石墨化氮化碳(g-C₃N₄) 因对可见光有良好的响应及合适的禁带宽度(~2.70 eV) 而备受研究者青睐, 但 g-C₃N₄ 对可见光吸收能力差及光生电子-空穴的快速复合阻碍了其广泛应用^[5]. 构建 g-C₃N₄ 基 Z 型异质结被认为是克服这一困难的有效策略之一^[6]. WO₃ 作为一种典型的 n 型半导体功能材料^[7], 具有单斜、正交、六方等多种晶系结构, 是理想的光催化材料之一^[8-11]. 盐酸四环素(TC) 是一种黄色粉末状药物, 其水溶液呈淡黄色, 在临床医学、养殖业、畜牧业大量使用, 但并不能被机体完全吸收, 长时间在环境中积累会导致生物产生耐药性, 出现抗性基因、超级细菌等危害. 本文通过溶剂热法制备 WO₃/g-C₃N₄ Z 型异质结材料, 考察其在可见光照射下降解盐酸四环素的催化性能, 并讨论 WO₃/g-C₃N₄ 的光降解机理.

收稿日期: 2022-07-11.

基金项目: 国家重点研发项目(2017YFB0602500).

通讯作者: 苏复, 博士, 高级实验师, 研究方向: 光催化材料制备及性能研究、资源综合利用. E-mail: sufu@njnu.edu.cn

1 实验材料与方法

1.1 实验主要试剂

三聚氰胺,国药集团化学试剂有限公司;二水合钨酸钠,西陇化工股份有限公司;氯化钠,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,国药集团化学试剂有限公司;盐酸四环素,阿拉丁试剂有限公司;以上药品均为分析纯.

1.2 实验部分

1.2.1 g-C₃N₄ 的制备

取 5 g 三聚氰胺放置于 30 mL 陶瓷坩埚,在马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h,冷却至室温,研磨备用.

1.2.2 棒状 WO₃ 的制备

取 1.5 mmol Na₂WO₄·2H₂O 和 7.5 mmol NaCl 溶解在 36 mL 去离子水中,用盐酸将 pH 调至 2 左右,搅拌 1 h,将上述溶液倒入 50 mL 的聚四氟乙烯衬里的反应釜中,180 °C 水热反应 24 h. 得到的前驱体用去离子水和无水乙醇反复多次清洗,60 °C 下干燥 8 h,得到棒状 WO₃.

1.2.3 催化剂的制备

取 1.5 mmol Na₂WO₄·2H₂O 和 7.5 mmol NaCl 溶解在 36 mL 去离子水中,用盐酸将 pH 调至 2 左右,加入不同质量 g-C₃N₄ (0.500、0.750、0.100、0.125 g),室温下搅拌 3 h,然后将得到的淡黄色溶液倒入 50 mL 反应釜中,180 °C 水热反应 24 h 冷却至室温,得到的前驱体用去离子水和无水乙醇反复多次清洗,60 °C 下干燥 8 h,得到催化剂 WO₃/g-C₃N₄,分别命名为 WCN-1、WCN-2、WCN-3、WCN-4. 制备流程如图 1 所示.

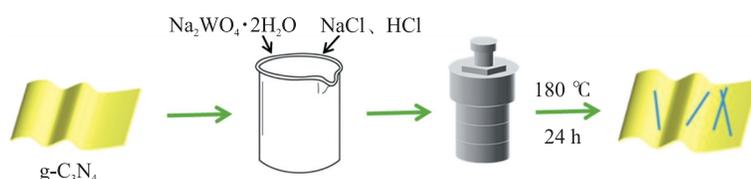


图 1 WO₃/g-C₃N₄ 复合材料制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of WO₃/g-C₃N₄ composite

1.3 催化剂表征测试

采用 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定所制备样品的晶相结构和组成,扫描范围为 10° 至 80°,利用 JCPDS 标准卡片与实验数据对照;通过 Thermo Fisher scientific VG Multilab 2000 XPS 能谱仪分析样品化学元素及价态;通过 XPS 进一步分析合成催化剂的元素并探讨化学价态的变化;通过 HITACHI S4800 扫描电镜 (SEM)、FEI TF20 透射电镜 (TEM) 对样品形貌和结构进行分析,判断材料是否负载成功;采用 UV-1200 型紫外可见光光度计测定盐酸四环素 (TC) 浓度.

1.4 催化剂降解测试

以 TC 作为模拟污染物,光催化降解实验采用 500 W 氙灯作为光源,实验流程如下:

首先称取 20 mg 的催化剂,转移至 50 mL TC (20 mg/L) 溶液中,溶液暗反应 30 min,达到吸附-解析平衡状态,在实验过程中每隔 20 min 取 5 mL 溶液,离心取上清液进行测试.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

用 X 射线衍射仪记录 g-C₃N₄、WO₃、WO₃/g-C₃N₄ 的晶相和结晶度. 如图 2 所示,g-C₃N₄ 样品具有两个特征峰. 在 13.2 处的弱峰对应 (100) 晶面,属于 g-C₃N₄ 的三-S-三嗪单元平面结构. 由于芳香族体系的面间叠加,27.4 处峰对应 (002) 晶面^[12]. WO₃ 所有特征峰值分别为 14.0、22.7、24.3、

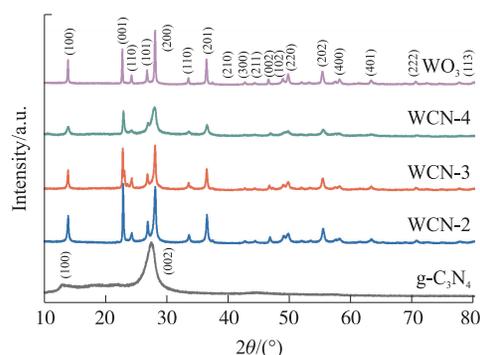


图 2 g-C₃N₄、WO₃、WO₃/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄、WO₃ and WO₃/g-C₃N₄

26.8、28.2、36.6、50.0、55.3, 对应 WO_3 (JCPDF 33-1387) 六方相的 (100)、(001)、(110)、(101)、(200)、(201)、(220)、(202) 晶面^[13]. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图中均检测到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 特征峰且无其他杂峰. 上述结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 存在于复合材料中.

2.2 XPS 分析

为对比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、WCN-3 的元素组成及化学环境, 采用 XPS 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 和 WCN-3 进行测试, 如图 3 所示. 图 3(a) 显示 WCN-3 存在 C、N、W、O 元素. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 N 1s 光谱(图 3(b)) 3 个特征峰分别为 398.88 eV、400.12 eV 和 401.46 eV, 对应 $\text{C-N}=\text{C}$ 、 $\text{N}-(\text{C})_3$ 及 C-NH_2 . WO_3 的 O 1s 光谱(图 3(c)) 特征峰在 530.61 eV, 对应 W-O . WCN-3(图 3(d)) O 1s 光谱分别位于 530.40 eV、531.40 eV、532.81 eV, 对应 W-O 、 C-O 和 O-H ^[14]. WO_3 (图 3(e)) 的 W 4f 在 38.01 eV 和 35.86 eV 有两个峰, 这是 W^{6+} 的典型特征峰. 从图 3(b)、(e)、(f) 可知 WCN-3 复合物 N、W 元素结合能发生轻微位移, 说明复合过程中发生电子转移, 并不是简单物理混合, 初步证明 Z 型异质结的形成. 异质结的形成使半导体光生电子-空穴对实现更有效的空间分离, 氧化还原能力增强, 更有利于污染物降解.

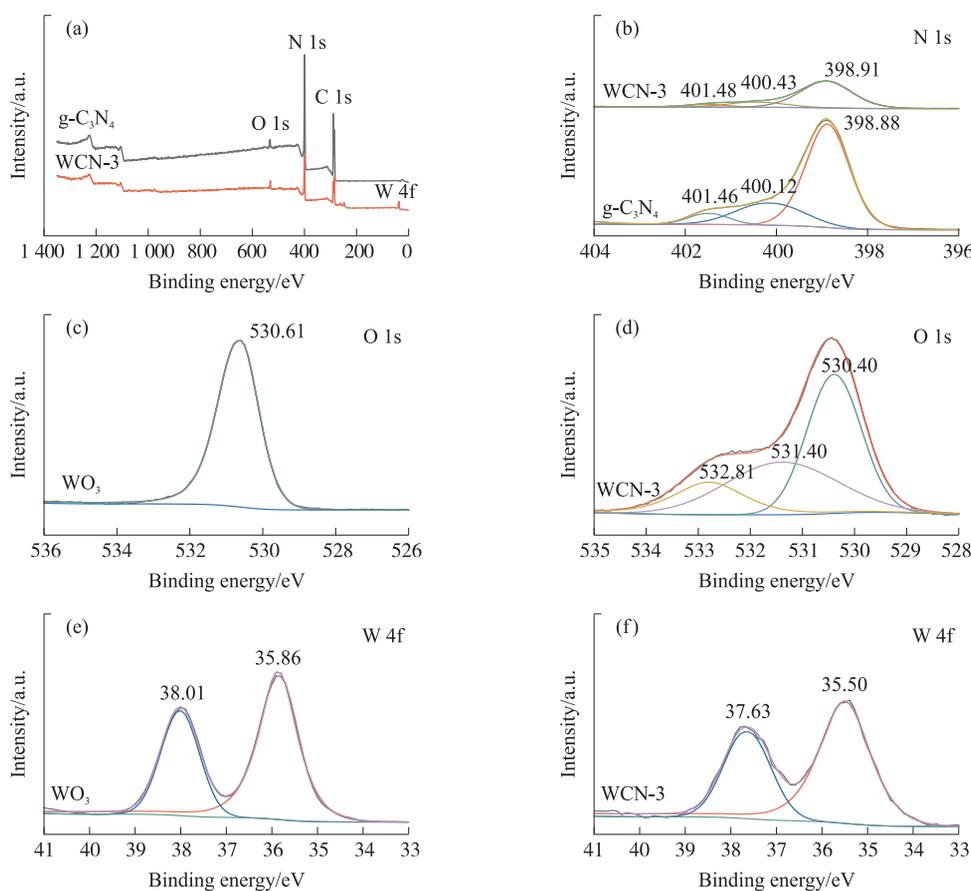


图 3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、WCN-3 的 XPS 光谱图

Fig. 3 XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、WCN-3

2.3 SEM 和 TEM 分析

通过 SEM 和 TEM 观测样品结构, 如图 4 所示. 图 4(a) 显示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图像为层状结构, 由不规则纳米片堆叠在一起; 图 4(b) 显示, WO_3 样品 SEM 图像是规则的纳米棒; WCN-3 形貌如图 4(c)、(d) 所示, 说明在制备 WCN-3 时引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 生成的 WO_3 易负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上.

2.4 UV-vis DRS

通过紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)测定 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、WCN-3 催化剂的光吸收性能, 如图 5 所示. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外-可见光吸收范围在 475 nm 左右; WO_3 在可见光区表现出较高的吸收性能; 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, WCN-3 可见光吸收增强. 通过 Kubelka-Munk 理论计算, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 的带隙分别为 2.79 eV 和 2.64 eV.

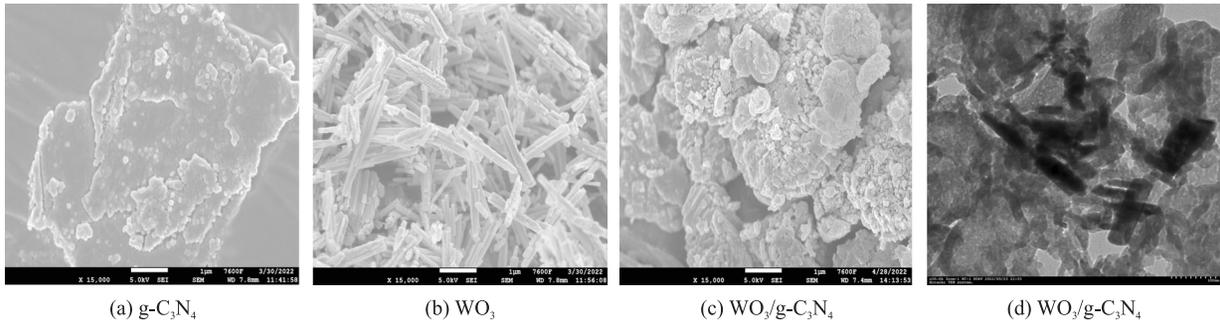


图4 g-C₃N₄、WO₃、WO₃/g-C₃N₄ 的SEM和TEM图

Fig. 4 SEM and TEM images of g-C₃N₄、WO₃、WO₃/g-C₃N₄

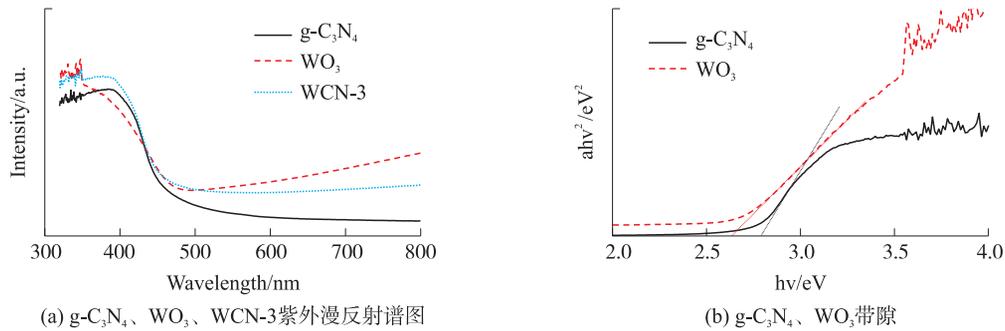


图5 g-C₃N₄、WO₃、WO₃/g-C₃N₄ 的UV-vis DRS光谱

Fig. 5 UV-vis DRS spectra of g-C₃N₄、WO₃ and WO₃/g-C₃N₄

2.5 光致发光(PL)光谱分析

光致发光(PL)光谱常用于研究光生电子-空穴的复合,在光催化中光生载流子的分离和转移起着至关重要的作用^[15].图6为激发波长350 nm下g-C₃N₄、WO₃及WCN-3的PL谱图.光谱显示在460 nm附近出现发射峰.与g-C₃N₄对比,相同条件下WCN-3峰强度显著降低,证明复合材料光生电子-空穴复合受到抑制.WO₃的PL峰强度几乎为零,和电荷分离并不相关^[16].

2.6 比表面积分析

采用Brunauer-Emmett-Teller表面积分析仪(BET)测试研究材料的孔结构,如图7所示,以上3个样品均为IV型等温线,说明材料具有介孔特征^[17].计算得到g-C₃N₄、WO₃及WCN-3的比表面积分别为13.376、3.773和40.313 m²/g,WCN-3的比表面积最大,说明复合材料光催化活性增强可归因于其较大的比表面积,为光催化反应提供了较多的活性位点.比表面积分析数据如表1所示.

表1 g-C₃N₄、WO₃和WCN-3光催化剂比表面积分析

Table 1 Specific surface area analysis of g-C₃N₄、WO₃ and WCN-3 photocatalysts

| Samples | S _{BET} /(m ² /g) | V _{pore} /(m ³ /g) | D _{pore} /nm |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|
| g-C ₃ N ₄ | 13.376 | 0.018 | 49.819 |
| WO ₃ | 3.773 | 0.004 | 43.688 |
| WCN-3 | 40.313 | 0.058 | 52.641 |

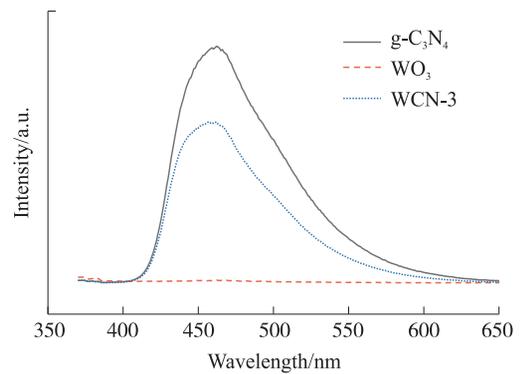


图6 g-C₃N₄、WO₃、WCN-3的PL谱图

Fig. 6 PL spectra of g-C₃N₄、WO₃ and WCN-3

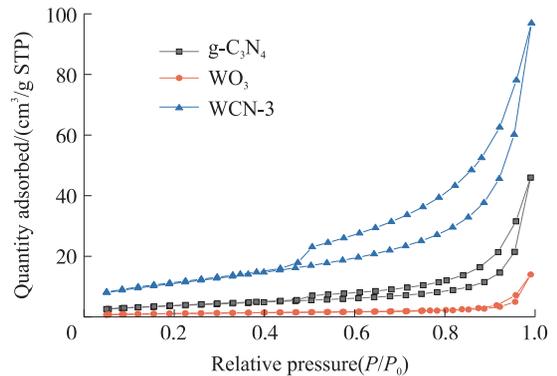


图7 g-C₃N₄、WO₃、WCN-3的BET图

Fig. 7 BET diagram of g-C₃N₄、WO₃、WCN-3

2.7 催化剂性能分析

在可见光照射下,通过降解 TC 评估催化剂活性,如图 8 所示. 从图 8(a)可以看出,在不添加催化剂情况下,TC 自身降解可忽略不计. 光照 80 min 后, $g-C_3N_4$ 和 WO_3 对 TC 的降解只有 53.57% 和 25.76%, 而 WCN-3 光催化活性最高,降解率达到 87.87%. 图 8(b)是催化剂对 TC 降解的一级动力学拟合曲线,实验数据显示 TC 降解过程符合一级动力学模型. 图 8(c)是催化剂的反应速率常数,WCN-3 的反应速率常数最大(0.025 4). 催化剂的稳定性是判断催化剂实际应用的重要因素,本文进行了 4 次循环降解实验作为催化剂稳定性测试依据. 从图 8(d)可知经过 4 次循环,TC 降解率从 87.87% 降到 84.76%,基本保持不变,说明 WCN-3 具有良好的稳定性.

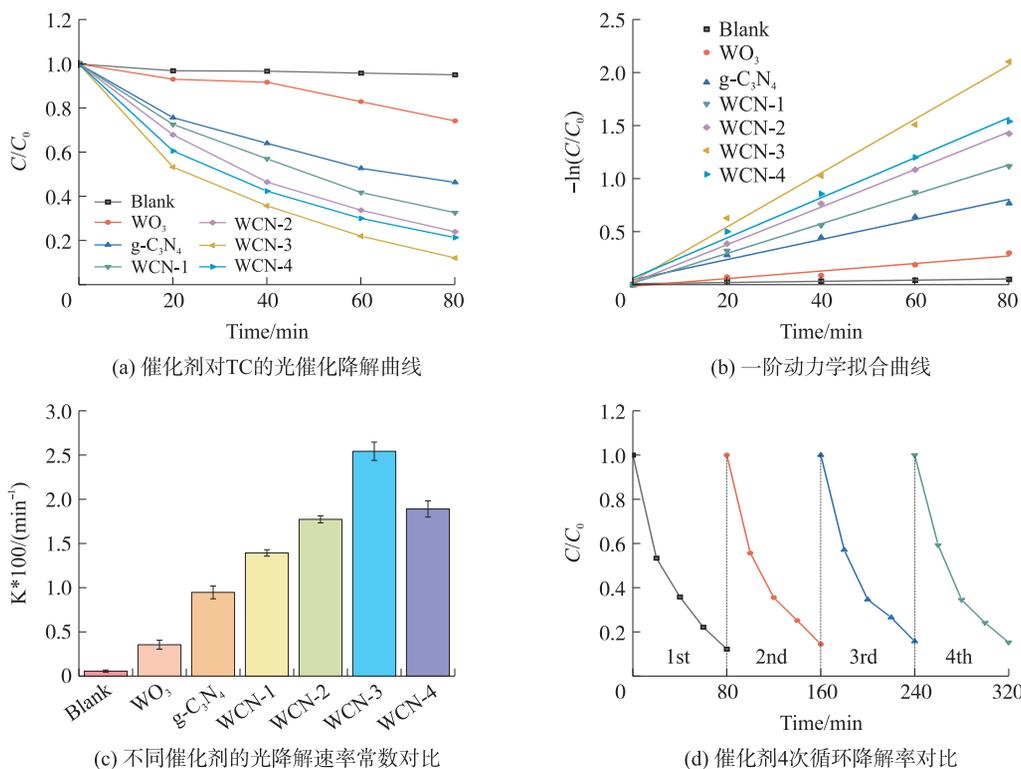


图 8 光催化剂催化降解 TC 实验

Fig. 8 Degradation of TC by photocatalyst

3 光催化反应机理

3.1 自由基捕获实验

采用异丙醇(IPA)、草酸钠($Na_2C_2O_4$)、对苯醌(BQ)自由基捕获剂对光催化降解过程中产生的羟基自由基($\cdot OH$)、空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)进行猝灭,探讨主要活性基团. 图 9 显示了不同自由基捕获剂对降解 TC 的影响. 在降解体系中加入 BQ 后,TC 的降解速率显著降低,证明 $\cdot O_2^-$ 在光催化降解 TC 中起主要作用. 加入 $Na_2C_2O_4$ 后,降解速率也受到明显抑制,表明 h^+ 也是光降解过程中重要的活性组分. 与加入 BQ 和 $Na_2C_2O_4$ 的降解速率相比,IPA 对 TC 降解速率的影响最小.

3.2 机理分析

由 UV-vis DRS 表征结果可知 $g-C_3N_4$ 和 WO_3 禁带宽度分别为 2.79 eV 和 2.64 eV, 根据式 (1)、(2) 和 (3) 计算 $g-C_3N_4$ 和 WO_3 的 E_{VB} 、 E_{CB} 和 E_g [16]:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g, \tag{1}$$

$$E_{CB} = X - E^e - 0.5E_g, \tag{2}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g, \tag{3}$$

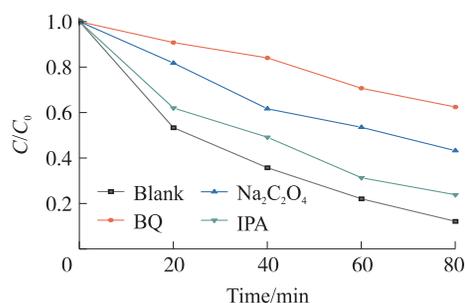


图 9 添加捕获剂对 WCN-3 光催化降解 TC 的影响
Fig. 9 Effect of addition of trapping agent on photocatalytic degradation of TC by WCN-3

式中, X 为半导体的绝对电负性,g-C₃N₄ 和 WO₃ 的 X 值分别为 4.67 eV 和 6.58 eV^[18]; E^e 为自由电子在标准氢电极下的能量(一般取值为 4.50 eV). 计算结果如表 2 所示.

O₂/·O₂⁻ 的标准氧化还原电势 (-0.33 eV vs. NHE) 比 WO₃ 导带点低($E_{CB}=+0.76$ eV)^[19], 因此,WO₃ 导带上的电子不能还原体系中的溶解氧. g-C₃N₄ 的 VB($E_{VB}=+1.57$ eV)

低于·OH/OH⁻ (+2.40 eV vs. NHE),g-C₃N₄ 价带上的空穴不能把反应体系中的 OH⁻ 氧化成·OH^[20-21]. 根据上述数据分析,推测 WO₃/g-C₃N₄ 形成 Z 型异质结,如图 10 所示. 当 WO₃/g-C₃N₄ 在可见光照射下,相应的价带和导带中分别产生 e⁻ 和 h⁺,g-C₃N₄ 导带电势比 O₂/·O₂⁻ 更负,反应体系中的溶解氧可通过接受 g-C₃N₄ 上的电子还原为·O₂^[22].·O₂⁻ 和 h⁺ 具有优良的氧化性能,能把污染物氧化. WO₃ 价带电势高于·OH/OH⁻ 标准氧化还原电位,部分 h⁺ 能与 H₂O 反应生成少量·OH,·OH 将污染物氧化成 H₂O 和 CO₂^[23]. 因此,上述制备 WO₃/g-C₃N₄ 催化剂对有机污染物具有良好的光催化降解性能.

表 2 g-C₃N₄ 和 WO₃ 光催化剂的 X, E_{CB}, E_{VB}, E_g

Table 2 X, E_{CB}, E_{VB} and E_g of g-C₃N₄ and WO₃

| photocatalysts | | eV | | | |
|---------------------------------|------|----------|----------|-------|--|
| Semiconductors | X | E_{CB} | E_{VB} | E_g | |
| g-C ₃ N ₄ | 4.67 | -1.22 | 1.57 | 2.79 | |
| WO ₃ | 6.58 | 0.76 | 3.40 | 2.64 | |

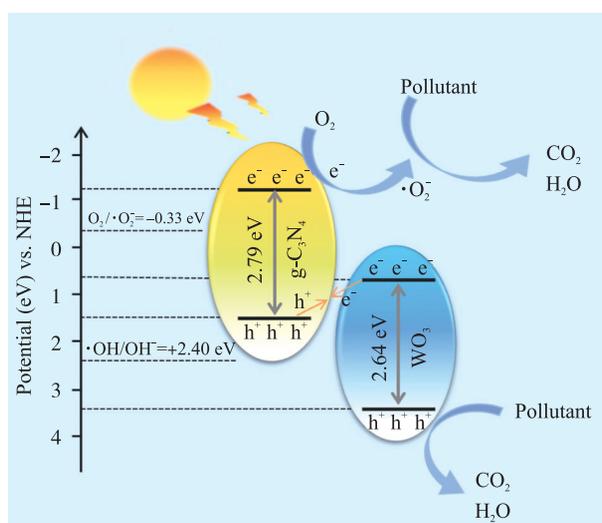


图 10 可见光下 WO₃/g-C₃N₄ 光催化降解 TC 机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the WO₃/g-C₃N₄ under visible-light irradiation

4 结论

通过溶剂热法制备的 WO₃/g-C₃N₄ 材料对 TC 表现出更好的光催化降解性能,在 80 min 内 TC 的降解率能达到 87.78%,相较于单一 g-C₃N₄、WO₃ 降解速率分别提升了 34.21% 和 62.02%. WO₃/g-C₃N₄ 经多次使用后降解效果未出现明显下降,表现出良好的稳定性. 自由基捕获实验证实整个反应体系主要活性基团为·O₂⁻、h⁺.WO₃/g-C₃N₄ 复合材料光催化活性提升的可能原因是:(1)WCN-3 具有更大的比表面积,能提供更多的活性位点;(2)Z 型异质结的形成促进载流子的有效转移,使 WO₃/g-C₃N₄ 材料具有优异的光催化性能.

[参考文献] (References)

- [1] KUMAR A, RAIZADA P, SINGH P, et al. Perspective and status of polymeric graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalytic systems for sustainable photocatalytic water purification[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123496.
- [2] XU Q L, ZHU B C, CHENG B, et al. Photocatalytic H₂ evolution on graphdiyne/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 255: 117770.
- [3] LI T T, HU X L, LIU C C, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes and reaction mechanism with Ag₂CO₃/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 425: 124-135.
- [4] WANG J, WANG G H, WANG X, et al. 3D/2D direct Z-scheme heterojunctions of hierarchical TiO₂ microflowers/g-C₃N₄ nanosheets with enhanced charge carrier separation for photocatalytic H₂ evolution[J]. Carbon, 2019, 149: 618-626.
- [5] MISHRA A, MEHTA A, BASU S, et al. Graphitic carbon nitride g-C₃N₄-based metal-free photocatalysts for water splitting:

- a review[J]. *Carbon*, 2019, 149: 693–721.
- [6] LI F T, ZHAO Y, WANG Q, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of active $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions synthesized via surface hydroxyl modification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 371–381.
- [7] KE D N, LIU H J, PENG T Y, et al. Preparation and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposite particles[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(3): 447–450.
- [8] NOGUEIRA H I S, CAVALEIRO A M V, ROCHA J, et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(4/5): 683–693.
- [9] BALAZSI C, PFEIFER J. Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 151(1): 353–358.
- [10] CHEN Z G, WANG Q, WANG H L, et al. Ultrathin PEGylated $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires as a new 980 nm-laser-driven photothermal agent for efficient ablation of cancer cells in vivo[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(14): 2095–2100.
- [11] JIANG X Y, HUANG J D, BI Z H, et al. Plasmonic active “hot spots”-confined photocatalytic CO_2 reduction with high selectivity for CH_4 production[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2109330.
- [12] WANG M, TAN G Q, DANG M Y, et al. Dual defects and build-in electric field mediated direct Z-scheme $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{g-C}_3\text{N}_{4-x}$ heterojunction for photocatalytic NO removal and organic pollutant degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 212–226.
- [13] PEI C Y, CHEN Y G, WANG L, et al. Step-scheme $\text{WO}_3/\text{CdIn}_2\text{S}_4$ hybrid system with high visible light activity for tetracycline hydrochloride photodegradation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 535: 147682.
- [14] HUANG Z F, SONG J J, WANG X, et al. Switching charge transfer of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 308–316.
- [15] CHEN W Y, HAN B, TIAN C, et al. MOFs-derived ultrathin holey Co_3O_4 nanosheets for enhanced visible light CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 996–1003.
- [16] PAN T, CHEN D D, XU W C, et al. Anionic polyacrylamide-assisted construction of thin 2D-2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Step-scheme heterojunction for enhanced tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122366.
- [17] JIA J K, JIANG C Y, ZHANG X R, et al. Urea-modified carbon quantum dots as electron mediator decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 2019, 495: 143524.
- [18] YU W L, CHEN J X, SHANG T T, et al. Direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ photocatalyst with atomically defined junction for H_2 production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 693–704.
- [19] ZHANG Z Y, HUANG J D, FANG Y R, et al. A nonmetal plasmonic Z-scheme photocatalyst with UV- to NIR-driven photocatalytic protons reduction[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1606688.
- [20] YANG L P, WANG P Y, YIN J, et al. Engineering of reduced graphene oxide on nanosheet- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /perylene imide heterojunction for enhanced photocatalytic redox performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 42–51.
- [21] ZHU B C, XIA P F, LI Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science: Part B*, 2017, 391: 175–183.
- [22] LI C M, YU S Y, DONG H J, et al. Z-scheme mesoporous photocatalyst constructed by modification of Sn_3O_4 nanoclusters on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 284–293.
- [23] HAO L, HUANG H W, ZHANG Y H, et al. Oxygen vacant semiconductor photocatalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(25): 2100919.

[责任编辑:严海琳]