



石墨相氮化碳负载钴酞菁光催化还原 二氧化碳的性能分析

王 纯, 吕汪洋

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过回流法将石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)与四氨基钴酞菁(CoTAPc)相结合, 制备出可以高效还原二氧化碳的复合催化剂 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜以及 X 射线二维衍射仪等对 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 的微观形貌和晶体结构进行表征; 利用荧光光谱和光电流测试对 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 的催化机理进行分析。表征测试表明, CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 的光吸收范围得到拓宽, 光生电子与空穴的复合速度变慢, 光能利用率得到提高。CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 的光催化还原二氧化碳性能测试结果表明: 该催化剂在氙灯照射下具有较高的光催化还原二氧化碳活性, 在 12 h 内 CO 的产量能够达到 $850.01 \mu\text{mol/g}$, 在光催化还原二氧化碳领域具有发展潜力。

关键词: $g-C_3N_4$; 四氨基钴酞菁; 光催化; 二氧化碳还原

中图分类号: O354.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 07-0462-08

Photocatalytic reduction of carbon dioxide by graphite-phase carbon nitride-loaded cobalt phthalocyanine

WANG Chun, LÜ Wangyang

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A composite catalyst CoTAPc/ $g-C_3N_4$ that can efficiently reduce carbon dioxide can be prepared, by combining the graphite-phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) with tetraaminocobalt phthalocyanine (CoTAPc) using the reflux method. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray two-dimensional diffractometry, etc. were used to characterize the microstructure and crystal structure of CoTAPc/ $g-C_3N_4$. The catalytic mechanism of CoTAPc/ $g-C_3N_4$ was analyzed by fluorescence spectroscopy and photocurrent test. The characterization test shows that the light absorption range of CoTAPc/ $g-C_3N_4$ is broadened, which effectively weakens the recombination between photogenerated electrons and holes and improves the utilization rate of light energy. In addition, the performance test results of the photocatalytic reduction of carbon dioxide by CoTAPc/ $g-C_3N_4$ indicate that this catalyst has a high photocatalytic reduction activity of carbon dioxide under the irradiation of an xenon lamp, and the yield of CO is up to $850.01 \mu\text{mol/g}$ within 12 h. The catalyst has a development potential in the field of photocatalytic reduction of carbon dioxide.

Key words: $g-C_3N_4$; tetraaminocobalt phthalocyanine; photocatalysis; reduction of carbon dioxide

0 引言

近年来,化石燃料的大量使用导致大气中二氧化碳浓度增加,地球表面温度上升,引发了一系列生态环境问题,如何有效减少大气中的二氧化碳倍受关注^[1-2]。通过光催化将二氧化碳转换为其他可以利用的资源(甲醇、甲酸、甲烷等),不仅能够有效降低二氧化碳含量、减轻温室效应,同时也为解决能源问题提供了一种新的思路^[3-6]。贵金属复合物催化剂具有优异的光催化还原二氧化碳性能,其中心金属可以和二氧化碳配位,有利于碳原子和氧原子之间的共价键断裂,促进还原产物的生成^[7-8]。贵金属元素在地球上含量较少且价格昂贵,不利于大规模应用^[9-12]。因此,研究开发光催化还原二氧化碳性能优异且制备成本较低的催化剂具有重要的意义^[13-16]。

$g-C_3N_4$ 因其优异的光吸收能力、较高的稳定性以及无毒且价格低廉的优点^[17-18],在光催化还原二氧化碳领域有较好的应用前景^[19-21]。 $g-C_3N_4$ 因为光响应范围有限、光生电子空穴对复合速率快和电子迁移率低的问题限制了其应用^[22]。通过非金属和金属沉积法对 $g-C_3N_4$ 进行改性,如硫掺杂和铜掺杂改性,改性后的催化剂价带宽度增加,导带宽度降低,光响应范围增大,提高了光生电子空穴对的分离率以及电子迁移率,光催化还原二氧化碳性能得到显著改善^[23-24]。金属酞菁(MPc, $M = Fe, Co, Zn$)是一类含有共轭大环结构的材料,化学性质稳定,其不仅具有催化活性中心和多种配位性能,还具有较宽的光响应范围,广泛应用于催化领域^[25]。将金属酞菁与光催化剂复合构建异质结结构,复合催化剂内部的光生电子空穴对分离效率得到有效的提高,如铁酞菁与三氧化钨结合形成 Z 型异质结,在可见光下表现出更优异的光催化性能^[26]。

本文通过回流法将四氨基钴酞菁负载到片状 $g-C_3N_4$ 上,制备得到具有宽光谱响应的复合催化剂 CoTAPc/ $g-C_3N_4$,采用扫描电镜、透射电镜、紫外分光光度计和红外光谱仪等对其进行表征,在氙灯照射下进行 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 的光催化还原二氧化碳实验,并通过荧光分光光度计和光电流测试研究光催化机理,为阐明 CoTAPc 与 $g-C_3N_4$ 协同催化的机制提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

尿素购自于杭州高晶精细化工有限公司;N,N-

二甲基甲酰胺、三乙胺、 $CoCl_2 \cdot 6(H_2O)$ (98.0%) 和 $Na_2S \cdot 9H_2O$ ($\geq 98.0\%$) 购自于上海阿拉丁生化科技有限公司;乙腈和 4-硝基邻苯二甲酸(98%)购自于上海麦克林生物化学有限公司;高纯二氧化碳购自于杭州今工气体有限公司;钼酸铵购自天津永大化学试剂有限公司。以上所有试剂均为分析纯。

1.2 $g-C_3N_4$ 的制备

将尿素作为前驱体,在马弗炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 4 h,冷却降温后,收集淡黄色粉末 $g-C_3N_4$ 。接着将得到的淡黄色粉末加入去离子水超声 3 d,分散均匀以后将溶液离心,洗涤并冷冻干燥,获得片状 $g-C_3N_4$ 。

1.3 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 复合材料的制备

四氨基钴酞菁采用文献^[27]报道方法制备:将 500 mg $g-C_3N_4$ 粉末加入 150 mL N,N-二甲基甲酰胺,在超声机中超声处理 0.5 h;将分散均匀的溶液转移到三口烧瓶中,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流冷凝,并将 26.3 mg 四氨基钴酞菁粉末加入 50 mL N,N-二甲基甲酰胺同样超声 0.5 h 后加入三口烧瓶一起搅拌 6 h;反应后的溶液经过离心,用去离子水洗涤 3 次后,下层的沉淀经过冷冻干燥处理,获得粉末即为 CoTAPc/ $g-C_3N_4$ 复合催化剂。

1.4 材料表征

采用 Zeiss GeminiSEM500 型号的场发射扫描电子显微镜(Zeiss 公司)和 FEI Talos-S 型号的透射电子显微镜(Thermo Fisher Scientific 公司)对样品形貌和元素分布进行分析测定;采用 D8 Discover 型号的 X 射线二维衍射仪(Bruker 公司)对样品的晶相结构进行分析;采用 Nicolet 5700 型号的傅里叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司)对样品的内部结构进行分析;采用 Thermo Scientific K-Alpha 型号的 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行表面化学分析;采用 UH4150 型号的紫外分光光度计(Hitachi 公司)对样品的光吸收性能进行检测分析;采用 F-46001 型号的荧光分光光度计(Hitachi 公司)和 CHI 760E 型号的电化学工作站(上海辰华公司)对样品的载流子复合情况进行分析比较。

1.5 光催化还原二氧化碳性能测试

催化剂的光催化性能测试如下:依次在玻璃反应管中加入 15 mg 粉末催化剂、6 mL 乙腈、2 mL 三乙胺与 2 mL 去离子水,经过 3 次冷冻解冻循环使整个系统处于真空状态,然后向反应管中鼓入高纯二氧化碳约 30 min 至溶液达到二氧化碳饱和状

态。以 300 W 氙灯(北京中教金源有限公司)为光源,通过气相色谱仪(Agilent 7890B)检测体系中的气体产物分别测量 3、6、9、12 h 和 15 h 光催化产物。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1 为 $g-C_3N_4$ 和 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 的 SEM

图。图 1(a)—(b)分别展示了 $g-C_3N_4$ 微观形貌, $g-C_3N_4$ 表现出了蓬松的内部结构,呈多层片状分布;图 1(c)—(d)分别为 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 微观形貌, $g-C_3N_4$ 与 $CoTAPc$ 复合以后,复合催化剂保留了 $g-C_3N_4$ 的片状结构, $CoTAPc$ 均匀的分布在 $g-C_3N_4$ 的表面,说明四氨基钴酞菁的存在并没有改变催化剂的形貌, $g-C_3N_4$ 纳米片的层状结构没有被破坏。

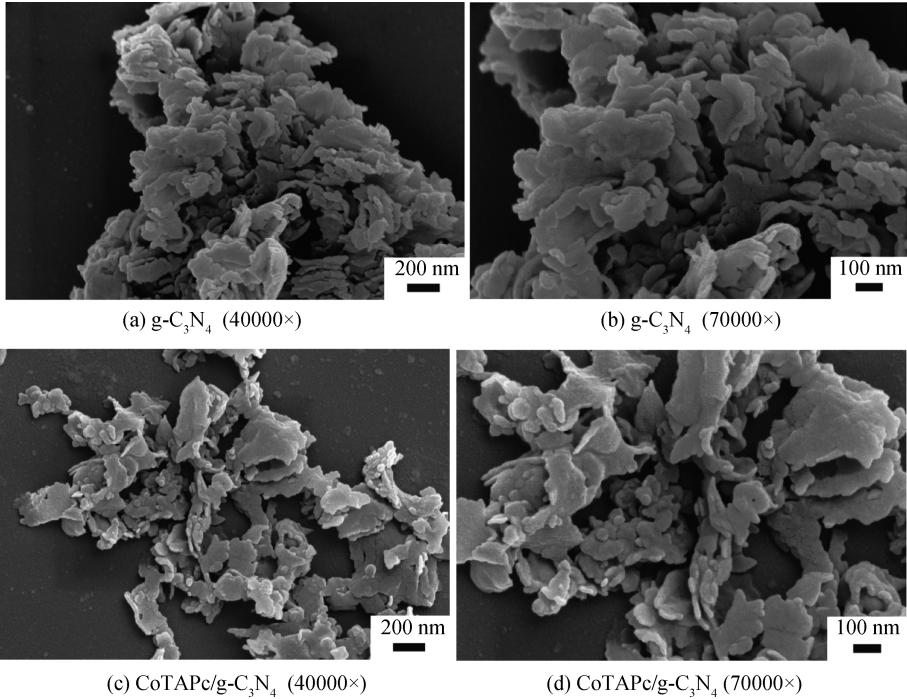
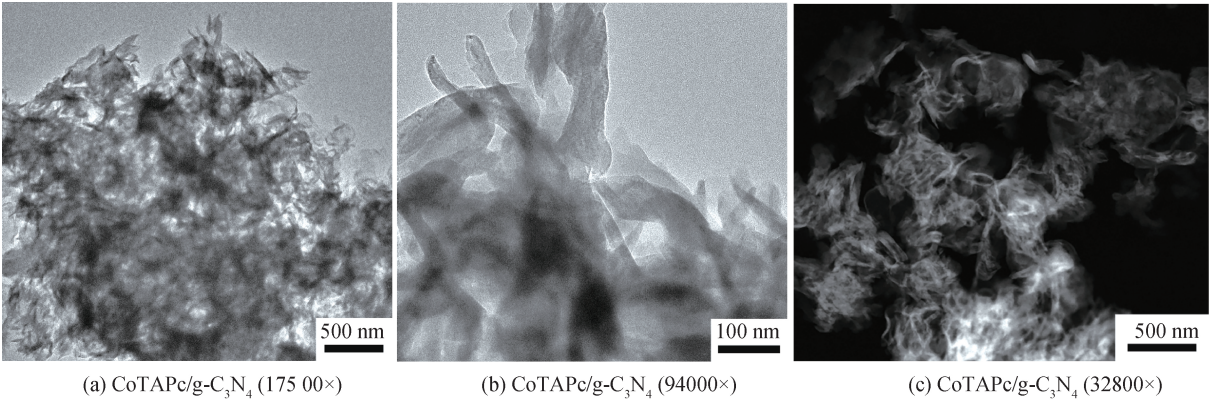
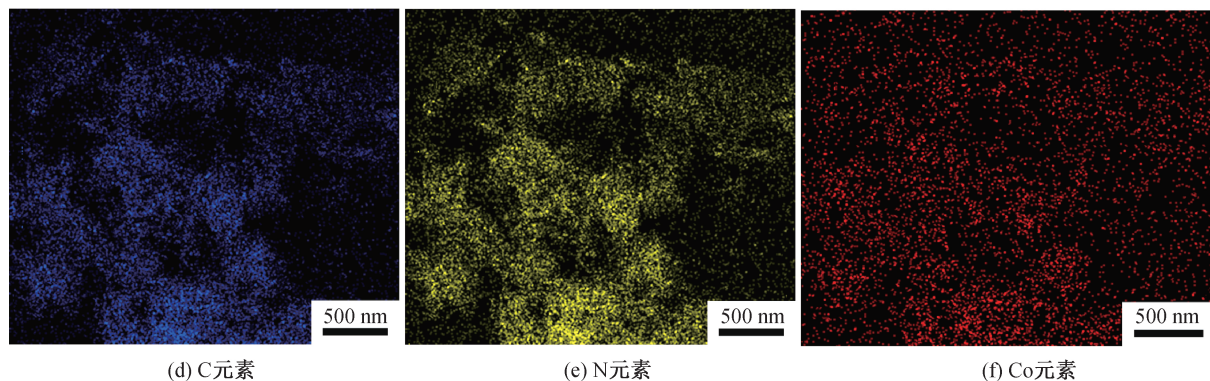


图 1 $g-C_3N_4$ 和 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 的 SEM 图

样品的形态和微观结构通过高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)确定,图 2 是 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 复合催化剂的 HR-TEM 图和 mapping 图。图 2(a)—(b)分别显示 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 微观结构,从图中可以观察到复合催化剂呈多层片状结构,与 SEM 结果相匹配;在图 2(c)—(f)中,通过 mapping 证实了 Co 元素的存在,图 2

(d)中 C 元素来源于 $g-C_3N_4$,图 2(e)中 N 元素来源于 $CoTAPc$ 和 $g-C_3N_4$,图 2(f)显示 Co 元素均匀的分布在 $CoTAPc/g-C_3N_4$ 复合催化剂的表面,Co 元素来源于 $CoTAPc$,可见,复合催化剂被成功制备;根据 ICP 的结果计算出复合催化剂中 $CoTAPc$ 的含量为 2.89%,直接证明钴元素存在复合催化剂中。



图 2 CoTAPc/g-C₃N₄ 的 TEM 图及其元素 mapping 图

CoTAPc、g-C₃N₄ 和 CoTAPc/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知,对于单纯的 g-C₃N₄ 样品,特征峰出现在 13.2° 和 27.6°,分别对应于三嗪环结构单元面内堆积形成的晶面和共轭芳香族体系层间堆积形成的晶面;对于 CoTAPc/g-C₃N₄ 复合催化剂,所有衍射峰均与 g-C₃N₄ 的衍射峰吻合,复合催化剂中 CoTAPc 的特征峰不明显,未观察到与 Co 相关的新峰出现,其原因可能是因为 CoTAPc/g-C₃N₄ 复合催化剂中的 CoTAPc 含量较低,Co 元素含量低于 XRD 检测线所致,与文献^[28]的报道类似。

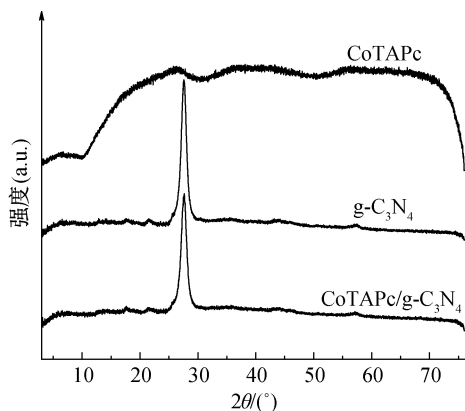


图 3 不同催化剂的 XRD 图

CoTAPc、g-C₃N₄ 和 CoTAPc/g-C₃N₄ 的傅里叶红外光谱图(FTIR)如图 4 所示。图 4 显示:对于单纯的 g-C₃N₄ 样品,1187~1630 cm⁻¹之间的吸收峰归属于三嗪环典型的弯曲振动峰,3207 cm⁻¹处的吸收峰能够归于 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰,1436 cm⁻¹处的吸收峰能够归于 C—N 的拉伸振动峰;对于四氨基钴酞菁样品,555 cm⁻¹处的吸收峰归属于 Co—N 伸缩振动峰,989 cm⁻¹处的吸收峰归属于 C—N 伸缩振动峰,1049 cm⁻¹处的吸收峰归属于苯环伸缩振动峰,1519 cm⁻¹处的吸收峰归属于吡咯伸缩振动峰,3229 cm⁻¹处的吸收峰归属于 C—H 伸缩振动峰;复合催化剂保留 g-C₃N₄ 的主要官

能团特征峰,同时特征峰的强度削弱。CoTAPc/g-C₃N₄ 的红外谱图中没有观察到明显的属于 CoTAPc 的特征峰,可能是因为复合催化剂中 CoTAPc 的含量较少。

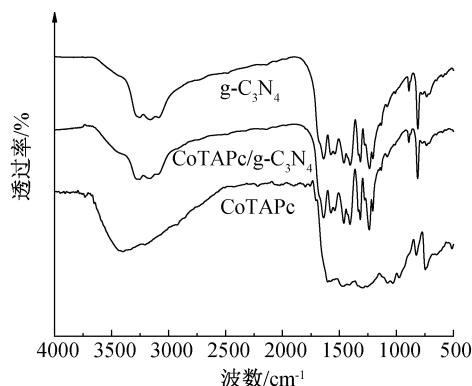


图 4 不同催化剂的 FTIR 图

图 5 为 CoTAPc、g-C₃N₄ 和 CoTAPc/g-C₃N₄ 样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)图。由图 5 可知,CoTAPc 与 g-C₃N₄ 成功复合,可以看到改性前的 g-C₃N₄ 在可见光波长区域内表现出较强的吸收能力,CoTAPc 的光吸收范围主要在 500~650 nm,光谱图显示复合催化剂的光吸收强度相对于 g-C₃N₄ 在 500 nm 以上表现出了明显的增强表明,CoTAPc 已经成功负载于 g-C₃N₄ 纳米片上,CoTAPc/g-C₃N₄ 复合催化剂的光吸收强度得到了一定的增强。

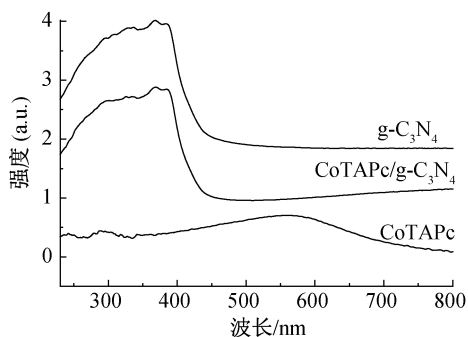


图 5 不同催化剂的 UV-Vis 图

CoTAPc、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、和 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 X 射线光电能谱图(XPS)如图 6 所示。从图 6(a)XPS 全谱和表 1 中可以看出 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面主要存在 C、N、O、Co 四种化学元素,浓度分别为 44.90%、51.34%、3.46% 和 0.30%。图 6(b)为 C 1s 的高分辨谱图,复合催化剂主要的峰位置在 288.7 eV 和 248.8 eV 处,对应于 $\text{C}=\text{O}$ 键以及 $\text{C}-\text{C}$ 键。图 6(c)为 N 1s 高分辨谱图,主要的峰位置在 398.6 eV 处,对应于 $\text{C}=\text{N}$ 键。图 6(d)为 Co

2p 高分辨谱图,由于 CoTAPc 的含量较少,因此 Co 2p 的噪声较大,主要的峰位置在 780.1 eV 以及 796.1 eV 处,分别对应于 2p 的两个轨道,表明复合催化剂的表面有 Co 元素存在。CoTAPc/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 C 1s、N 1s 和 O 1s 光谱图相对于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 并没有发生明显的峰位置变化,表明 CoTAPc 的复合没有改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的内部结构。CoTAPc/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Co 2p 光谱图直接证明了 Co 元素的存在,进一步证明了复合催化剂的成功制备。

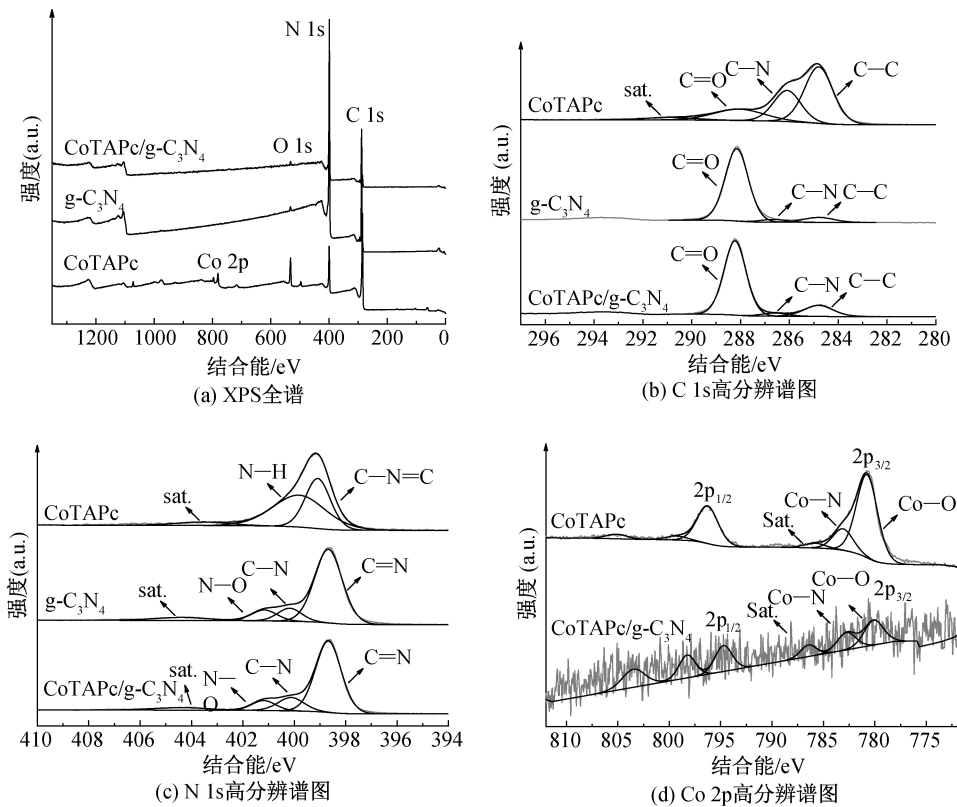


图 6 不同催化剂的 XPS 图

表 1 不同催化剂的表面元素含量

样品	表面元素含量/%			
	C	N	O	Co
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	45.00	53.86	1.14	—
CoTAPc	70.53	19.63	8.43	1.41
$\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	44.90	51.34	3.46	0.30

2.2 光催化活性分析

复合催化剂的活性如图 7 所示,由图 7 可知,一氧化碳的产量几乎随光照时间呈线性增加,光照 12 h 后一氧化碳的产量可以达到 $850.01\text{ }\mu\text{mol/g}$,12 h 后增加光照时间一氧化碳增加速度变缓,不再线性增加,以上结果表明催化剂具有高活性。

图 8 为在同样的实验条件下纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CoTAPc 的对比实验。图 8 表明: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CoTAPc 在光照 12 h 后的一氧化碳产量分别为 $61.98\text{ }\mu\text{mol/g}$

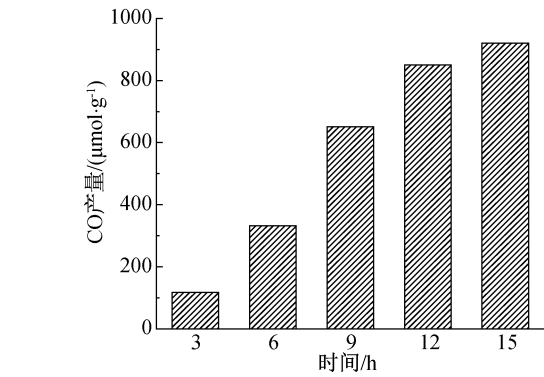


图 7 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化还原二氧化碳性能

和 $41.02\text{ }\mu\text{mol/g}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CoTAPc 的催化活性明显低于复合催化剂,其原因是酞菁分子易团聚,单纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光生载流子复合率高;复合催化剂相对于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,光生电子空穴对的复合速度降低,参与光催

化还原反应的光生电子数目增多,同时 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的存在增强了光吸收强度,增强了对光的利用率,因此明显提高了 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。

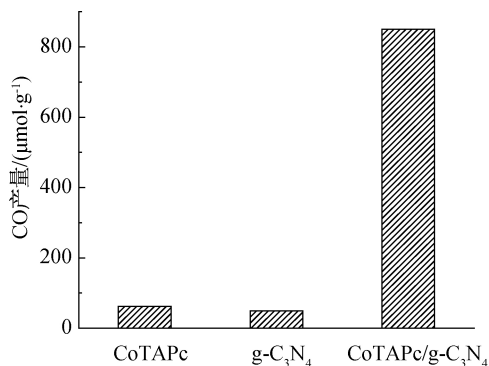


图 8 不同催化剂的光催化还原二氧化碳性能

2.3 光催化机理分析

在可见光照射下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以由基态跃迁到激发态,形成光生电子与空穴,减少载流子的复合是提高催化活性的关键因素^[29]。为了探究催化剂的光催化机理,在激发光波长为 385 nm 下,测试了催化剂的荧光光谱,结果图 9 所示。图 9 表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的荧光强度比较高,其荧光峰为 440 nm, CoTAPc 由于堆积引起的亚微观的不均匀性,导致没有荧光响应。 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的荧光峰产生明显的淬灭,聚合以后荧光减弱,该结果证明了光生载流子的复合减少,电子可以从 CoTAPc 转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,相对于单纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂,光催化性能得到了很大的提升,进一步证明了紫外光谱的结果。

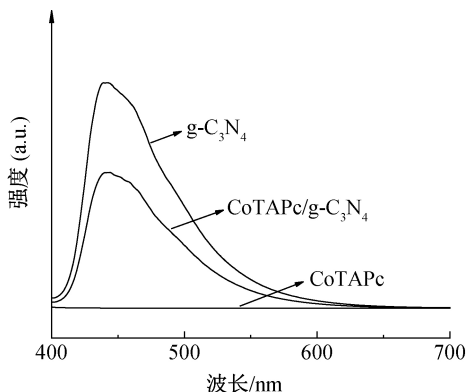


图 9 不同催化剂的 PL 图

复合催化剂一定程度上减弱了光生电荷与空穴的复合,提高了光催化活性,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CoTAPc 之间存在有效的电荷转移^[30]。为了进一步探索 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电子传输的过程,测试了催化剂的光电流响应,结果如图 10 所示。由图 10 可知, CoTAPc 的弱光电流响应说明光照条件下不能形成足够的光生载流子, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出更强的光

电流响应,从而确保了有效的电荷转移;在与 CoTAPc 复合后, $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表现出优异的光电流响应,表明与单独的催化剂相比,复合催化剂在光照条件下可以形成足够多的光生电子与空穴,同时载流子复合速率降低,光生电子可以快速的转移到 CoTAPc 。根据以上结果,可以推断出材料的光催化机理,整个光催化还原体系中,在氙灯照射下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由基态跃迁到激发态,形成导带电子和价带空穴,复合催化剂中光生电子和空穴可以很快的分离, CoTAPc 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间发生电子转移, CoTAPc 的最低未占分子轨道上的电子被迅速转移 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上发生还原反应,中心金属钴得到电子以后处于活跃的 0 价态,在大量二氧化碳分子存在的情况下, 0 价态的钴与二氧化碳分子结合生成复合物,稳定结构的直线型二氧化碳分子生成复合物以后变为活跃状态,在质子供体的作用下,二氧化碳的 C—O 键断裂,生成一氧化碳分子。

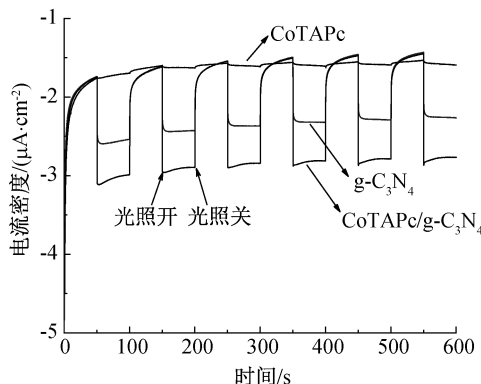


图 10 不同催化剂的光电流响应

3 结 论

为制备高活性的光催化还原二氧化碳催化剂,本文通过简便易行的冷凝回流法将 CoTAPc 负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,获得光催化活性较高的复合催化剂 $\text{CoTAPc}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。通过表征分析研究复合催化剂的结构特征,并建立光催化二氧化碳还原系统测试了其光催化还原性能,主要研究结果如下:

a) CoTAPc 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合后,并没有明显改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形貌结构, Mapping 结果表 CoTAPc 均匀分布在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,有利于提供更多活性位点;此外,通过 PL 曲线和光电流响应分析光催化机理发现, CoTAPc 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间存在有效的电子转移,复合催化剂相对于单独的 CoTAPc 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料,光生电子与空穴复合速度明显降低,光吸收范围也得到拓宽,光催化性能得到提高。

b) 光催化二氧化碳还原性能测试结果表明, CoTAPc/g-C₃N₄ 复合催化剂 12 h 内的 CO 产量能够达到 850.01 μmol/g,能够高效地将二氧化碳还原为一氧化碳,这为制备高性能的光催化还原二氧化碳催化剂提供了思路。

参考文献:

- [1] Coffman M, Griffin J P, Bernstein P. An assessment of greenhouse gas emissions-weighted clean energy standards[J]. *Energy Policy*, 2012, 45: 122-132.
- [2] Olabi A G. Circular economy and renewable energy[J]. *Energy*, 2019, 181: 450-454.
- [3] Khalil M, Gunlazuardi J, Ivandini T A, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ using earth-abundant catalysts: A review on mechanism and catalytic performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109246.
- [4] Bonin J, Robert M, Routier M. Selective and efficient photocatalytic CO₂ reduction to CO using visible light and an iron-based homogeneous catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(48): 16768-16771.
- [5] Chang X, Wang T, Gong J. CO₂ photo-reduction; insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2177-2196.
- [6] Deng X, Alberio J, Xu L, et al. Construction of a stable Ru-Re hybrid system based on multifunctional MOF-253 for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(14): 8276-8286.
- [7] Kar S, Kothandaraman J, Goeppert A, et al. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 23: 212-218.
- [8] Li P Y, Liu L, An W J, et al. Ultrathin porous g-C₃N₄ nanosheets modified with AuCu alloy nanoparticles and C-C coupling photothermal catalytic reduction of CO₂ to ethanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118618.
- [9] Dong C, Lian C, Hu S, et al. Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over platinum nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1252.
- [10] Kuriki R, Matsunaga H, Nakashima T, et al. Nature-inspired, highly durable CO₂ reduction system consisting of a binuclear ruthenium (II) complex and an organic semiconductor using visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(15): 5159-5170.
- [11] Kuriki R, Sekizawa K, Ishitani O, et al. Visible-light-driven CO₂ reduction with carbon nitride: Enhancing the activity of ruthenium catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54 (8): 2406-2409.
- [12] Nakada A, Nakashima T, Sekizawa K, et al. Visible-light-driven CO₂ reduction on a hybrid photocatalyst consisting of a Ru (ii) binuclear complex and a Ag-loaded TaON in aqueous solutions [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4364-4371.
- [13] Bonin J, Maurin A, Robert M. Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO₂ with Fe and Co metal based complexes. Recent advances[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 334: 184-198.
- [14] Choi J Y, Lim C K, Park B, et al. Surface activation of cobalt oxide nanoparticles for photocatalytic carbon dioxide reduction to methane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15068-150672.
- [15] Ma B, Chen G, Fave C, et al. Efficient visible-light-driven CO₂ reduction by a cobalt molecular catalyst covalently linked to mesoporous carbon nitride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (13): 6188-6195.
- [16] Ouyang T, Huang H H, Wang J W, et al. A dinuclear cobalt cryptate as a homogeneous photocatalyst for highly selective and efficient visible-light driven CO₂ Reduction to CO in CH₃CN/H₂O solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (3): 738-743.
- [17] 张称称, 李楠, 吕汪洋, 等. 类石墨相 C₃N₄ 的制备及其光催化降解酸性红 G 的研究[J]. *浙江理工大学学报 (自然科学版)*, 2014, 31(2): 117-121.
- [18] 廖金龙, 朱曜峰. g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. *浙江理工大学学报 (自然科学版)*, 2019, 41(3): 319-326.
- [19] Duan B R, Mei L. A Z-scheme Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction for carbon dioxide to hydrocarbon fuel under visible illuminance[J]. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 2020, 575: 265-273.
- [20] Ma X, Hu C Y, Bian Z Y. Hybrid photocatalytic systems comprising a manganese complex anchored on g-C₃N₄ for efficient visible -light photoreduction of CO₂[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 117: 107951.
- [21] Ong W J, Putri L K, Tan Y C, et al. Unravelling charge carrier dynamics in protonated g-C₃N₄ interfaced with carbon nanodots as co-catalysts toward enhanced photocatalytic CO₂ reduction; A combined

- experimental and first-principles DFT study[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1673-1696.
- [22] 闫玉梅, 钱德桂, 崔灿. g-C₃N₄/TiO₂ 异质结光催化材料的制备及光解水产氢性能[J]. *浙江理工大学学报* (自然科学版), 2019, 41(6): 755-762.
- [23] Liu G, Niu P, Sun C H, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄[J]. *Journal Of the American Chemical Society*, 2010, 132(33): 11642-11648.
- [24] Jiang X X, Hu X D, Tarek M, et al. Tailoring the properties of g-C₃N₄ with CuO for enhanced photoelectrocatalytic CO₂ reduction to methanol [J]. *Journal of CO2 Utilization*, 2020, 40: 101222.
- [25] 胡积润, 徐建峰, 吕汪洋, 等. 钴酞菁/PAN 纳米纤维催化 H₂O₂ 对酸性红 G 的降解[J]. *现代纺织技术*, 2017, 25(1): 40-45.
- [26] 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.
- [27] Ding X, Han B H. Metallophthalocyanine-based conjugated microporous polymers as highly efficient photosensitizers for singlet oxygen generation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(22): 6536-6539.
- [28] Kumar A, Prajapati P K, Aathira M S, et al. Highly improved photoreduction of carbon dioxide to methanol using cobalt phthalocyanine grafted to graphitic carbon nitride as photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543: 201-213.
- [29] Li X, Xiong J, Gao X, et al. Recent advances in 3D g-C₃N₄ composite photocatalysts for photocatalytic water splitting, degradation of pollutants and CO₂ reduction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 196-209.
- [30] Abdullah, Bafaqeer, Muhammad, et al. Well-designed ZnV₂O₆/g-C₃N₄ 2D/2D nanosheets heterojunction with faster charges separation via pCN as mediator towards enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to fuels[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 312-326.

(责任编辑: 廖乾生)