

DOI:10.11918/202003111

酞菁铜对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂的表面改性

陈双影^{1,2}, 慕志远^{1,2}, 李志君^{1,2}, 曲 阳^{1,2}, 井立强^{1,2}

(1. 功能无机材料化学教育部重点实验室(黑龙江大学), 哈尔滨 150080;
2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 为推动纳米氧化铁基光催化材料在水体环境修复领域中的应用, 针对氧化铁半导体导带底能级位置较正而导致的光生电子热力学还原能力不足及其表面催化活化 O_2 位点少的科学问题, 在控制合成小尺寸纳米氧化铁的基础上, 通过复合改性实现对其光生电子的有效调控是关键. 首先利用尿素调制的相分离水解-溶剂热法制备了小尺寸纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 在此基础上, 通过简单的湿化学法实现了 CuPc 对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的表面改性. 结果表明: 所获得的最佳样品 (CuPc 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量比为 1%) 的光催化降解 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 的活性达到了纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 2.5 倍; 利用紫外-可见漫反射光谱 (DRS)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、激光拉曼光谱 (Raman) 等手段对其进行了结构表征, 揭示了 CuPc 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间通过氢键作用实现有效连接; 基于羟基自由基荧光测试及电化学分析表明光催化活性提高的主要原因有: CuPc 的引入有效改善了其光生电荷分离效率, 并且进一步促进了 O_2 的活化; CuPc 对长波可见光的特征吸收进一步改善了其可见光利用范围. 该策略也适用于其他过渡金属酞菁对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的修饰, 并且均改善了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化性能.

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; CuPc 修饰; 环境光催化; 光生电荷分离; 2,4-DCP 降解

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)06-0134-06

Surface modification of nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by copper phthalocyanine

CHEN Shuangying^{1,2}, MU Zhiyuan^{1,2}, LI Zhijun^{1,2}, QU Yang^{1,2}, JING Liqiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry (Heilongjiang University), Ministry of Education, Harbin 150080, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: To promote the development of iron oxide-based photocatalysts and its application in the field of water environment remediation, the key is to tackle the issues of insufficient thermodynamic reaction capacity of electrons and poor surface catalytic sites for O_2 catalytic activation due to the positive conduction band bottom position of iron oxide. In this regard, modulating the photo-generated electrons via modification on the controlled nano-sized iron oxide is an effective method for improving the photocatalytic activity of iron oxide. In this work, small sized pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were synthesized by a urea modulate phase separation hydrolysis-solvothermal method. Based on this, the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were controllably modified by copper phthalocyanine (CuPc) through a simple wet chemical method. Results show that the as-prepared optimized sample (mass fraction of CuPc and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is 1%) exhibited nearly 2.5 times enhancement for photocatalytic 2,4-DCP degradation compared with the pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample. Through DRS, Raman, and FT-IR, it was revealed that CuPc and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ had an effective interface connection by hydrogen bonding. Based on the analysis of hydroxyl radicals test and electrochemical test, the enhanced photocatalytic degradation activities could be attributed to the significantly improved photo-generated charge separation and the promoted O_2 activation. In addition, the characteristic absorption of CuPc in longer wavelengths could further extend the range of visible-light response of the nanocomposites. Significantly, this efficient strategy can also be applied to other metal phthalocyanine materials for the modification of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Keywords: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; CuPc modification; environmental photocatalysts; photo-generated charge separation; 2,4-DCP degradation

2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 是一种非常典型的氯酚类污染物, 其广泛存在于印染、制药、农药等工业废水中, 并且具有高毒性、高致癌性、持久性以及难

生物降解等, 因此被列为重点优先解决的污染物^[1]. 因此, 发展高效且低成本的氯酚去除技术有着重要意义. 半导体光催化技术作为一种利用太阳能驱动的高级氧化技术, 具有反应彻底、无二次污染、普适性强等特点, 在水体和大气环境有机污染物去除方面表现出了巨大的应用潜力^[2]. 而设计研发具有宽光谱响应、量子效率高、廉价且稳定的高活性

收稿日期: 2020-03-29

基金项目: 国家自然科学基金 (U1805255, 21905080)

作者简介: 陈双影 (1993—), 女, 博士研究生;

井立强 (1973—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 井立强, jinglq@hlju.edu.cn

半导体光催化材料将成为推动该技术实用化的关键^[3].

在众多半导体光催化材料中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为一种低成本、性能稳定且环境友好的窄带隙半导体光催化材料,因其具有可见光响应以及较强的光生空穴氧化能力,在光催化降解有机污染物、水分解等领域受到了广泛关注^[4-5].但是, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 自身存在的光生载流子易复合问题严重制约了其在光催化领域的发展步伐^[6].其光生载流子易复合一方面是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光生空穴扩散距离短,而其材料尺寸往往较大,导致了光生电子-空穴极易发生体相复合;另一方面,分离到达表面的光生电荷存在的寿命短而不利于进一步引发氧化还原反应.为此学者开展了大量改性工作,例如:通过控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的材料尺寸、形貌,可以促进光生电子和空穴由体相向表面的迁移,进而提高了其光催化性能^[7].此外,通过构建异质结也是促进其光生电荷分离的最有效且最普遍的策略之一.例如:利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 等与其构筑异质结,能够改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化活性^[8-9].因此,利用简单有效的合成策略在控制合成小尺寸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的基础上,通过构建异质结促进其电荷分离、调控可见光利用范围,是实现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用于2,4-DCP等有机污染物高效降解的关键.

金属酞菁(MPc)材料是一类具有18个 π 电子的大环共轭平面分子结构的金属有机配合物,因其具有稳定的理化性质以及优异的电学、光学性质等优点,在光催化、电催化、光电转换等应用领域得到了广泛研究^[10-11].尤其是MPc对600~800 nm长波光的特征强吸收,使其常被用做光敏化剂修饰宽带隙半导体材料如 TiO_2 等,MPc的引入能够显著拓展其可见光响应^[12],进而改善其光催化性能.鉴于MPc具有较高的LUMO能级和相对高于常见氧化物半导体价带的HOMO能级,因此从能级结构匹配性角度出发是有望用于构建半导体氧化物基Z型复合体系并发挥出MPc中心金属离子的催化作用的,但是目前相关研究较少^[13].基于上述分析,利用MPc修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有望改善其光生电荷分离以及进一步拓展可见光响应等.但是,利用金属酞菁修饰窄带隙半导体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 至今尚未见到相关报道.

综上所述,本文拟通过组内前期发展的合成策略可控制备小尺寸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的基础上,利用CuPc等过渡金属酞菁对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行表面修饰.重点揭示CuPc修饰对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光生载流子分离的影响,尤其是对光生电子的调控作用,并且重点评价其对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化降解2,4-DCP性能的影响.

1 实 验

1.1 实验试剂与仪器

硝酸铁,分析纯,汕头市西陇化工有限公司;尿素,分析纯,西陇化工股份有限公司;正丁醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;酞菁铜、酞菁铁、酞菁钴、酞菁锌,分析纯,长春三邦医药科技有限公司;香豆素,分析纯,北京华迈科生物技术有限责任公司;2,4-二氯苯酚,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

Bruker D8 X-射线衍射仪;Renishaw inVia Confocal 激光拉曼光谱仪;Equinox 55 傅里叶红外光谱仪;Shimadzu UV-2700 紫外-可见分光光谱仪,Perkin-Elmer LS55 荧光分光光度计,天津先权TP-5080程序升温热脱附仪;PG STAT101 电化学工作站.

1.2 光催化活性测试

将0.15 g 催化剂加入到50 mL 浓度为10 mg/L 的2,4-DCP 水溶液中,避光磁力搅拌30 min 达到吸附平衡,然后用150 W 氙灯为光源,距离10 cm 对反应烧杯进行照射,实验过程中采用冷却循环水槽使反应体系维持25 ℃.光照反应1 h 后,取出10 mL 反应液、离心取上清液.2,4-DCP 浓度可通过利用Shimadzu UV-2700 紫外-可见分光光谱仪进行测试,其特征吸收峰为285 nm.原始浓度标记为 C_0 ,暗吸附平衡浓度为 C_0 ,反应后浓度为 C_t ,降解率 $\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$.

1.3 羟基自由基测试

羟基自由基作为光催化反应过程中的重要活性中间物种,其产量既是评价其活性的重要指标之一,同时也是间接反应光催化剂电荷分离情况的重要依据.为了实现对羟基自由基的测试,香豆素捕获荧光实验是常用技术手段.其原理是利用香豆素能够快速捕获羟基自由基继而生成7-羟基香豆素,再通过7-羟基香豆素的荧光信号强度反映出羟基自由基的含量.具体实验方法如下:0.05 g 催化剂分散到50 mL(1×10^{-3} mol/L)香豆素溶液中,暗光搅拌10 min后,在150 W 氙灯光源下光照1 h,离心取上清液进行测试,激发波长为332 nm.

1.4 光电化学测试

光电化学测试主要用到了PGSTAT101 型电化学工作站、三电极光电化学测试石英池、电解液为1.0 M NaOH(光电流密度测试)、1.0 M NaClO_4 (还原电流测试)、300 W 氙灯光源和配气系统.所采用的对电极为铂片、参比电极为饱和Ag/AgCl 电极,工作电极是利用刮涂法在FTO 上负载的催化剂薄

膜电极. 薄膜制备方法: 将 0.5 g 样品分散到 1 mL 异丙醇中, 搅拌、超声各 10 min 后加入研磨过的 PEG, 继续超声搅拌 5 h, 最后加入一滴乙酰丙酮, 搅拌 24 h, 制得样品膏体. 用玻璃棒将膏体刮涂在清洁的 FTO 导电面上, 控制薄膜面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$.

1.5 光催化材料的制备

1.5.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的制备

利用课题组前期发展的相分离水解-溶剂热法合成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14]. 主要过程如下: 先将 0.8 g 的硝酸铁溶于 8 mL 的正丁醇中倒入 10 mL 称量瓶中作为有机相; 再将 10 mL 0.4 M 的尿素水溶液加入 50 mL 高压反应釜内衬中作为水相; 随后把装有有机相的称量瓶放入装有水相及聚四氟垫片的带聚四氟内衬的反应釜内. 高压反应釜放入烘箱, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h. 自然冷却至室温, 取出称量瓶并对其内固体沉淀依次水洗、醇洗各 3 次, 离心后样品 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 然后 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h. 样品标记为 FO.

1.5.2 MPc 修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

首先将 CuPc 用无水乙醇配成浓度为 0.04 g/L 分散液(A); 称取 0.4 g FO 分散在 10 mL 无水乙醇中, 搅拌、超声各 15 min 得到分散液(B); 分别量取 50、100、150 mL 分散液(A) 加入到分散液(B) 中, 随后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中搅拌蒸干; 最后用 20 mL 蒸馏水洗涤一次, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h. 最终得到 CuPc 占 FO 不同质量分数的复合体, 标记为 $x\text{CuPc/FO}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$).

采用上述同样方法, 分别利用不同的过渡金属酞菁 (MPc; $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$) 对 FO 进行了修饰 (MPc 占 FO 质量分数均为 1%), 标记为 1.0MPc/FO ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$).

2 结果与讨论

2.1 结构表征与光学性质

图 1(a) 为所制备的 FO 和不同质量比的 CuPc/FO 样品的 XRD 谱图. 如图 1(a) 所示, 所得到的 FO 样品为六方晶相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其在 24.1° 、 33.2° 、 35.6° 、 42.1° 、 49.4° 、 54.1° 处的衍射峰, 可分别属于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024) 和 (116) 晶面, 与标准 PDF 卡片 (JCPDC 33-0664) 相一致 [5]. 此外, 不同量 CuPc 的修饰并未改变 FO 的晶相结构, 同时也未发现 CuPc 的特征衍射峰, 主要是由于所引入的 CuPc 含量较低, 另一方面也在一定程度上反映出 CuPc 在体系中分散较为均匀. 图 1(b) 为该系列样品的紫外-可见漫反射光谱图. 从图 1(b) 中可以看出, FO 的吸收带边位于 620 nm 左右, 根据公式 $E_g = 1240/\lambda$ 可以计算得出所制备

的 FO 的带隙能约为 2.0 eV . 值得注意的是 CuPc 引入后, 样品在 670 nm 左右出现新的宽吸收峰, 并且随着 CuPc 修饰量的增加而明显增强. 而该吸收可归因于 CuPc 的 Q 带强吸收 ($\pi - (\pi^*)$), 即电子从其 HOMO 能级向 LUMO 能级的跃迁吸收 [15]. 因此得出结论, CuPc 的修饰可以进一步改善 FO 的可见光相应.

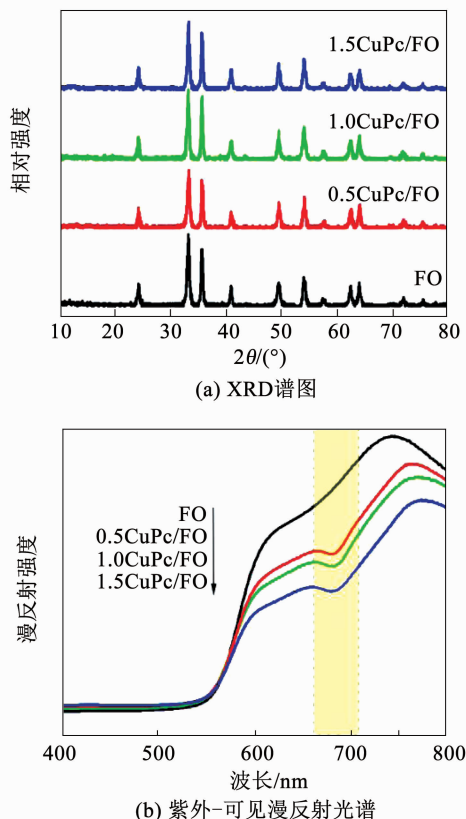


图 1 FO 和 $x\text{CuPc/FO}$ 样品的 XRD 谱图和 DRS 谱图

Fig. 1 XRD and DRS patterns of pristine FO and $x\text{CuPc/FO}$ samples

基于上述结果, 为了进一步证明 CuPc 与 FO 的结合方式, 对系列样品进行了 FT-IR 光谱和 Raman 光谱测试分析. FT-IR 如图 2(a) 所示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面有丰富的羟基基团, 1627 cm^{-1} 左右的宽峰归属于水中的 OH 弯曲振动, 3420 cm^{-1} 左右的宽峰则归属于羟基 [16]. 而纯 CuPc 几乎没有羟基. 但是通过对比 1.0CuPc/FO 样品与 FO 样品可以看出, CuPc 的引入使得 FO 表面的羟基含量显著降低, 这表明 CuPc 与 FO 很可能是通过羟基相连. Raman 谱图如图 2(b) 所示, 纯 FO 在 1323 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 Fe-O 伸缩振动 [17], 随着 CuPc 修饰量的增加, Fe-O 增强. 所采用的 CuPc 在 1562 cm^{-1} 处的峰最强, 而该峰主要归属于 C-N [18]. 随着 CuPc 引入量的提高, C-N 的峰随之增强, 证明 CuPc 成功修饰在了 FO 表面, 这也与前面的 DRS 结果相符. 需要注意的

是, CuPc 修饰在 FO 表面后, 相对于单纯 CuPc 其在 $1\,562\text{ cm}^{-1}$ 处的峰发生了红移, 这可能是由于 CuPc 与 FO 之间形成了较强的界面相互作用, 使得 CuPc 中 C-N 键减弱. 结合 IR 测试的结果, 可以基本判断二者的连接方式是 CuPc 中的 C-N 与 FO 表面的 -OH 之间通过类似氢键的方式实现有效连接的.

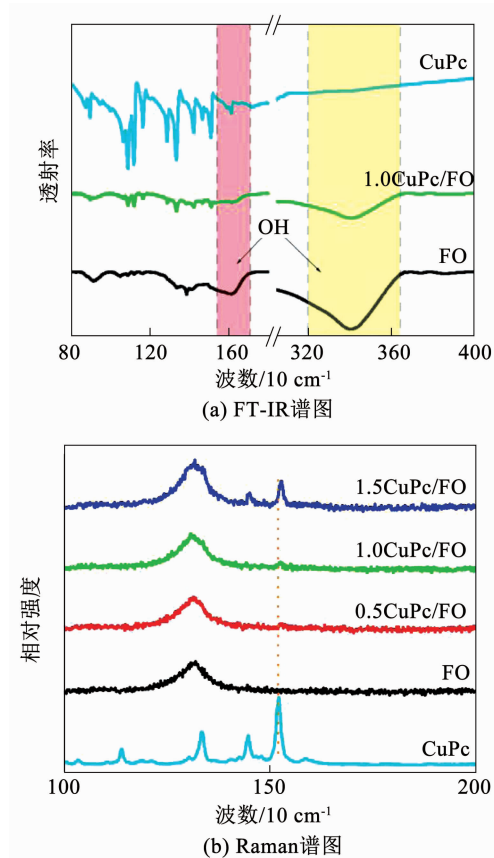


图2 FO 和 $x\text{CuPc/FO}$ 样品的红外和拉曼光谱

Fig. 2 FT-IR and Raman spectra of pristine FO and $x\text{CuPc/FO}$ samples

2.2 光生电荷分离性质

CuPc 的成功修饰能否促进样品的光生电荷分离无疑是决定最终光催化性能的关键. 为此对系列样品进行了羟基自由基荧光光谱分析以及光电流密度 I-V 曲线测试.

在光催化降解有机污染物反应过程中, 光生空穴氧化水或者材料表面羟基可以生成具有强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 继而可以通过 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机污染物, 因此是影响材料光催化性能的关键之一. 而 $\cdot\text{OH}$ 的产生一方面取决于半导体材料的能带结构, 即需要满足反应的热力学条件, 另一方面 $\cdot\text{OH}$ 的产量则取决于材料体系光生电荷分离的效率, 即: 分离效率越高则产生的 $\cdot\text{OH}$ 也就越多. 为了测量出体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 含量, 香豆素捕获 $\cdot\text{OH}$ 荧光光谱

法是常用的方法之一^[13]. 荧光信号越强, 表明电荷分离效率越高. 如图 3(a) 所示, 可以观察到 FO 具有较低的荧光信号, 随着 CuPc 修饰量的增加, 荧光信号不断增强, 其中, 1.0CuPc/FO 样品表现出最佳的电荷分离效率, 然而当 CuPc 修饰量继续增加时, 荧光信号反而降低. 因此得出结论: 修饰适量的 CuPc 可以在一定程度上提高 FO 的光生电荷分离效率. 为了进一步验证系列样品的电荷分离情况, 对样品进行了光电流密度曲线测试. 如图 3(b) 所示, FO 本身具有较低的光电流密度, CuPc 修饰后, 有效提高了其光电流密度, 并且其规律与羟基自由基荧光光谱测试结果相一致. 即: 适量的 CuPc 修饰可以有效促进 FO 的电荷分离. 1.0CuPc/FO 具有最佳的电荷分离效率.

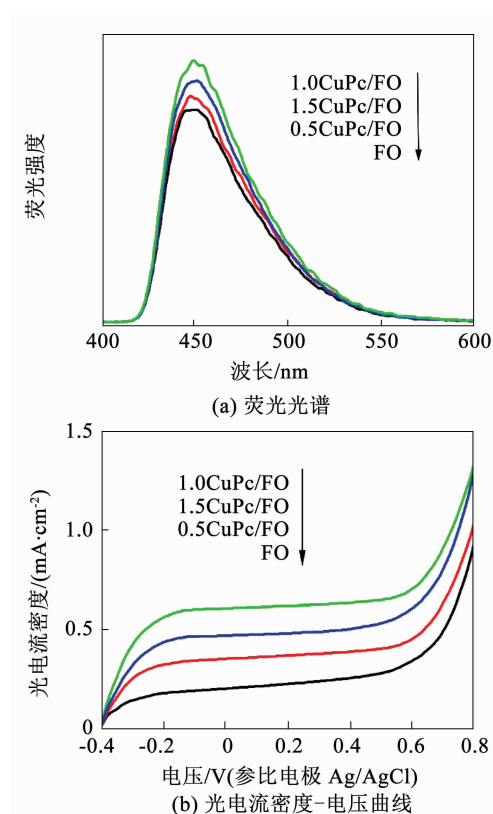


图3 FO 和 $x\text{CuPc/FO}$ 样品的羟基自由基含量荧光光谱和光电流密度曲线

Fig. 3 FS spectra for amount of $\cdot\text{OH}$ in pristine FO and $x\text{CuPc/FO}$ samples and current density-voltage curves

从影响 α - Fe_2O_3 光生电荷分离的主要因素分析可知, 其导带底能级位置低使得光生电子的还原能力不足, 进而使得在光催化降解有机污染物过程中不易引发 O_2 的活化, 从而在很大程度上促使其光生电子与空穴的复合, 抑制了光生电荷的分离^[14]. 而 CuPc 的引入是否改善了 FO 光生电子催化还原氧气的的能力有待考究. 为此, 进行了电化学还原测试. 如

图 4 所示,通过分别对照样品在 N_2 和 O_2 平衡后的还原电流测试结果,结果表明:适量 CuPc 的修饰有利于催化 O_2 的还原,这无疑有助于光催化反应过程中 O_2 对光生电子的捕获,进而促进其光生电荷的有效分离.

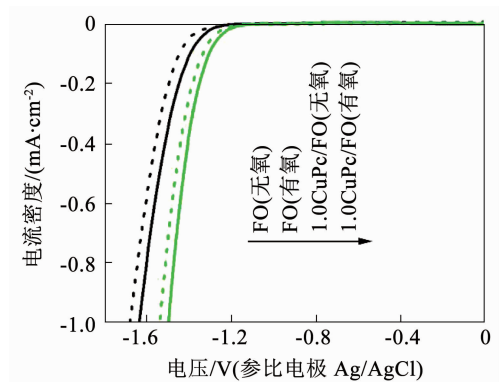


图 4 FO 和 1.0CuPc/FO 样品的电化学还原曲线

Fig. 4 Electrochemical reduction curves of FO and 1.0CuPc/FO samples

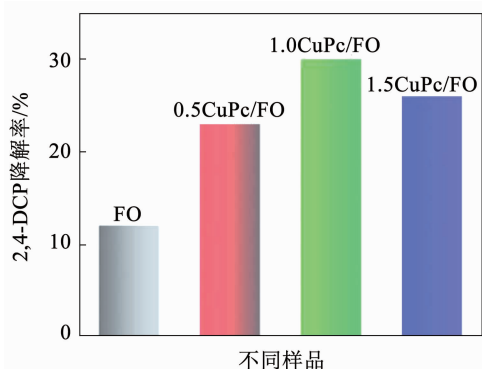
此外,从能带结构的匹配性上分析,CuPc 与 FO 之间可能存在光生电荷的 Z 型转移机制,这也从热力学上解释了 CuPc 在光催化反应过程中作为催化 O_2 还原反应电子反应区的可行性,但该机制有待进一步证明^[19].

2.3 光催化降解 2,4-DCP 活性

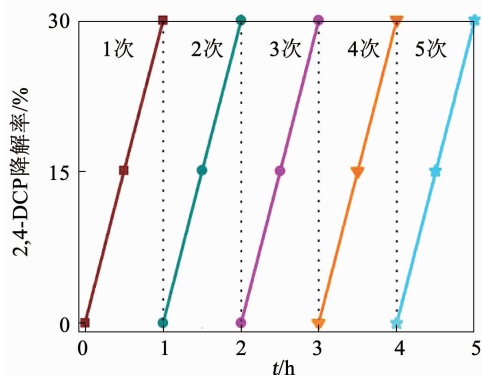
为了有效考察样品的光催化性能,首先对 FO 和 xCuPc/FO 进行了光催化降解 2,4-DCP 的性能测试.如图 5(a)所示,CuPc 修饰显著提高了 FO 的光催化性能,且最佳样品 1.0CuPc/FO 的活性是纯 FO 活性的 2.5 倍.如果再继续增加 CuPc 用量,光催化活性开始下降.这主要与用量过大 CuPc 易于发生团聚而导致电荷传输和分离变差有关系.其活性规律与前面的羟基自由基荧光光谱测试结果规律相一致.充分说明了光生电荷分离越好、还原氧气越容易,光催化活性越高.

从图 5(b)可以看出,在相同的测试条件下 1.0CuPc/FO 样品的循环稳定性较好,5 次循环降解活性没有明显变化.

基于上述结果,进一步对过渡金属酞菁材料进行了拓展.采用相同的制备方法,对最佳比例下的不同过渡金属酞菁修饰 FO 样品进行了光催化性能比较.如图 6 所示,所选取的 FePc、CoPc、ZnPc 均能显著提高 FO 光催化降解 2,4-DCP 的性能,这也在一定程度上证明了酞菁修饰策略具有较高的普适性.相比较之下,CuPc 修饰效果更加显著.这可能与不同金属酞菁自身的能级位置有关.因此,针对不同反应体系可选择合适的金属酞菁进行修饰改性.



(a) 光催化活性测试



(b) 循环稳定性测试

图 5 FO 和 xCuPc/FO 样品的光催化降解 2,4-DCP 活性和 1.0CuPc/FO 样品活性循环稳定性测试

Fig. 5 Photocatalytic activities for 2,4-DCP degradation of FO and xCuPc/FO samples and a stability test of 1.0CuPc/FO

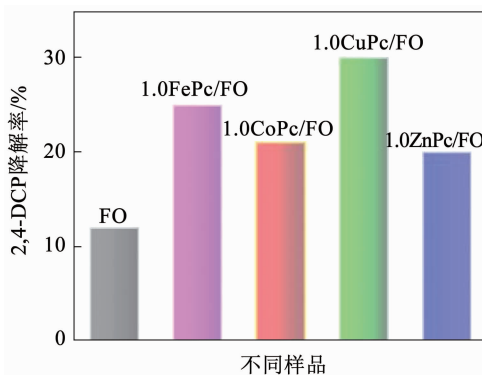


图 6 1MPc/FO 样品的光催化降解 2,4-DCP 活性

Fig. 6 Photocatalytic activities for 2,4-DCP degradation of 1MPc/FO samples

3 结 论

1) 本文在成功制备了小尺寸纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的基础上,利用简单的湿化学方法实现了 CuPc 对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的有效修饰,所获最佳样品 1.0CuPc/FO 的光催化降解 2,4-DCP 的活性是纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活性的 2.5 倍.

2) 证明了 CuPc 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间通过氢键作用实现了界面的有效结合,进而 CuPc 修饰显著改善

了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光生电荷分离,并且有效提高了其对 O_2 的催化还原能力,并且进一步拓展了体系的可见光相应范围.

3)该修饰策略适用于系列过渡金属酞菁材料对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的修饰,并有望拓展到对其他窄带隙半导体材料的改性.

参考文献

- [1] ZHOU Haiyan, SUN Qian, WANG Xun, et al. Removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air Fenton-like system [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 346. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.05.037
- [2] CHEN Shuangying, YAN Rui, ZHANG Xuliang, et al. Photogenerated electron modulation to dominantly induce efficient 2,4-dichlorophenol degradation on BiOBr nanoplates with different phosphate modification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 320. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.003
- [3] LIN Yi, LU Change, WEI Chengyang. Microstructure and photocatalytic performance of BiVO_4 prepared by hydrothermal method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 56. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.071
- [4] PEERAKIATKHAJOHN P, YUNJungho, CHEN Hongjun, et al. Stable hematite nanosheet photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. Advanced Materials, 2016, 28(30): 6405. DOI: 10.1002/adma.201601525
- [5] LIU Huanhuan, TIAN Kunfei, NING Jiqiang, et al. One-step solvothermal formation of Pt nanoparticles decorated Pt^{2+} -doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplates with enhanced photocatalytic O_2 evolution [J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 1211. DOI: 10.1021/acscatal.8b03819
- [6] MISHRA M, CHUN D M. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material: A review [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 498: 126. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.03.023
- [7] SHAO Penghui, REN Zhijun, TIAN Jiayu, et al. Silica hydrogel-mediated dissolution-recrystallization strategy for synthesis of ultrathin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets with highly exposed (110) facets: A superior photocatalyst for degradation of bisphenol S [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 64. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.069
- [8] SHE Xiaojie, WU Jingjie, XU Hui, et al. High efficiency photocatalytic water splitting using 2D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme catalysts [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1700025; 1. DOI: 10.1002/aenm.201700025
- [9] FU Yanming, DONG Chungli, ZHOU Wu, et al. A ternary nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{TiO}_2$ photoanode with reconstructed interfaces for efficient photoelectrocatalytic water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118206. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118206
- [10] YARAHMADI A, SHARIFNIA S. Dye photosensitization of ZnO with metallophthalocyanines (Co, Ni and Cu) in photocatalytic conversion of greenhouse gases [J]. Dyes and Pigments, 2014, 107: 140. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.03.035
- [11] MAPUKATA S, CHINDEKA F, SEKHOSANA K E, et al. Laser induced photodegradation of Orange G using phthalocyanine-cobalt ferrite magnetic nanoparticle conjugates electrosynthesized in polystyrene nanofibers [J]. Molecular Catalysis, 2017, 439: 211. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.06.028
- [12] YAZDANPOUR N, SHARIFNIA S. Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using copper phthalocyanine modified TiO_2 [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 118: 1. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.07.051
- [13] BIAN Ji, FENG Jiannan, ZHANG Ziqing, et al. Dimension-matched zinc phthalocyanine/ BiVO_4 ultrathin nanocomposites for CO_2 reduction as efficient wide-visible light-driven photocatalysts via a cascade charge transfer [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 10873. DOI: 10.1002/anie.201905274
- [14] CHEN Shuangying, MU Zhiyuan, YAN Rui, et al. Improved photoactivities for CO_2 conversion and phenol degradation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by co-coupling nano-sized BiPO_4 and CuO to modulate electrons [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800: 231. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.032
- [15] ZHANG Zhijie, WANG Wenzhong, ZHANG Ling, et al. Large improvement of photo-response of CuPc sensitized Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(13): 4579. DOI: 10.1039/c2dt32622a
- [16] DAREZERESHKI E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite [J]. Materials Letters, 2011, 65(4): 642. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.030
- [17] NASIBULIN A G, RACKAUSKAS S, JIANG Hua, et al. Simple and rapid synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowires under ambient conditions [J]. Nano Research, 2009, 2: 373. DOI: 10.1007/s12274-009-9036-5
- [18] SZYBOWICZ M, RUNKA T, DROZDOWSKI M, et al. High temperature study of FT-IR and Raman scattering spectra of vacuum deposited CuPc thin films [J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 704(1/2/3): 107. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.01.053
- [19] LI Bin, SUN Liqun, BIAN Ji, 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118849

(编辑 张红)