

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051706

张聪, 米屹东, 马东, 等. CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的制备及性能[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 147-152.

ZHANG Cong, MI Yidong, MA Dong, et al. Preparation and photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 147-152.

## CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的制备及性能\*

张 聪<sup>1,2</sup> 米屹东<sup>1</sup> 马 东<sup>1\*\*</sup> 杜 昊<sup>1</sup> 孙玉颖<sup>1</sup>

(1. 青岛农业大学青岛市农村环境工程研究中心, 青岛, 266109; 2. 河北工业大学, 能源与环境工程学院, 天津, 300400)

**摘 要** 通过液相沉积法制备了 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂, 利用 X 射线衍射、氮气吸脱附、紫外可见漫反射等方法对其进行了表征, 考察了 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂在可见光下降解罗丹明 B 的光催化活性, 并对光催化反应机理进行了初步探讨. 结果表明, 复合光催化剂中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 分别为石墨相和萤石相, 其中存在堆积介孔结构, 随着 CeO<sub>2</sub> 掺杂量的增加, CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的比表面积逐渐增大. CeO<sub>2</sub> 掺杂提高了光生电子—空穴对的分离效率, 使得 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的活性比单纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有所提升, 其中 CeO<sub>2</sub> 掺杂量为 6% 的复合光催化剂活性最高, 在可见光照射 150 min 后对罗丹明 B 染料的降解率可达 94%. 在复合光催化剂对罗丹明 B 的降解过程中, 光生空穴是主要的活性物种.

**关键词** 可见光催化, 石墨相氮化碳, 二氧化铈, 掺杂, 罗丹明 B.

## Preparation and photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts

ZHANG Cong<sup>1,2</sup> MI Yidong<sup>1</sup> MA Dong<sup>1\*\*</sup> DU Hao<sup>1</sup> SUN Yuying<sup>1</sup>

(1. Qingdao Engineering Research Center for Rural Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China;

2. Hebei University of Technology, Tianjin, 300400, China)

**Abstract:** A metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst was prepared by calcination method, and the CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts were synthesized by deposition of CeO<sub>2</sub>. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) techniques. The photocatalytic activity and mechanism of the CeO<sub>2</sub> doped on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts were tested in the degradation of Rhodamine B (Rh B) under visible light irradiation. The results showed that the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was graphite phase and the CeO<sub>2</sub> was fluorite phase in the composite photocatalysts, and the composites had mesoporous structure. The doping of CeO<sub>2</sub> increased the surface area of the CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite and improved the electron/hole separation efficiency. Compared with the pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> showed higher photocatalytic activity, and the photodegradation rate of Rh B was 94% on the 6% CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with visible light irradiation for 150 min. The photogenerated holes on the composite are the main active species in the photocatalytic degradation of Rh B.

**Keywords:** visible light photocatalysis, graphite carbon nitride, cerium dioxide, doping, Rhodamine B.

2016 年 5 月 17 日收稿 (Received: May 17, 2016).

\* 国家自然科学基金 (51208274, 21307065) 和山东省自然科学基金 (ZR2011EL044) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (51208274, 21307065) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2011EL044).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13854248088, E-mail: madong8088@126.com

**Corresponding author**, Tel: 13854248088, E-mail: madong8088@126.com

光催化技术是解决环境污染和能源短缺的有效途径之一.在环境光催化领域,大多数半导体光催化剂都面临可见光响应不足、量子效率低等瓶颈<sup>[1-2]</sup>,因此,寻找降解水中污染物的新型半导体光催化剂是近年来环境光催化领域的研究热点之一<sup>[3-4]</sup>.石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有化学稳定性好、无毒且原料易得等优点,近年来在环境光催化领域被广泛关注<sup>[5-6]</sup>.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙能( $E_g$ )约 2.80 eV,具备可见光响应能力,但由于其光生载流子较易复合,量子效率仍有待提高<sup>[7-8]</sup>.

半导体光催化剂量子效率提高的途径通常包括离子掺杂、贵金属沉积以及半导体复合等<sup>[9-13]</sup>.金瑞瑞等<sup>[14]</sup>利用热解法制备了 Fe<sup>3+</sup>掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,发现 Fe 掺入可降低g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙宽度,并可有效抑制其电子和空穴的复合,提高了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化活性.孙爱武等<sup>[15]</sup>制备了新型 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂,并将其用于亚甲基蓝染料的降解,结果表明 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>的复合可明显改善其光催化活性.CeO<sub>2</sub>是一种稀土金属氧化物,由于其特殊的物理化学性质,常用作掺杂剂来修饰半导体光催化剂<sup>[16]</sup>.井立强等<sup>[17]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 CeO<sub>2</sub>掺杂 TiO<sub>2</sub>光催化剂,CeO<sub>2</sub>均匀地分布在 TiO<sub>2</sub>纳米粒子表面而未进入其晶格,且 Ce<sup>4+</sup>能够捕获光生电子生成 Ce<sup>3+</sup>,进而有效抑制光生载流子的复合.余长林等<sup>[18]</sup>制备了不同掺杂量的 CeO<sub>2</sub>/ZnO 光催化剂,Ce<sup>4+</sup>的掺杂可以明显改善 ZnO 的表面状态,产生更多的羟基自由基.

鉴于上述研究背景,本文拟通过液相沉积法制备不同 CeO<sub>2</sub>掺杂量的 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合型光催化剂,考察了 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂在可见光下降解罗丹明 B (Rh B) 的光催化活性,并对其反应机理进行了初步探讨.

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 光催化剂制备

称取一定质量的三聚氰胺于陶瓷坩埚中,550 °C 加热 4 h,冷却后研磨,得到g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.将 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于一定量的无水乙醇中,然后将一定量的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分散于上述溶液中,超声 30 min 后持续搅拌至乙醇完全挥发.最后将残留固体置于 320 °C 焙烧 2 h,即得 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂.将不同 CeO<sub>2</sub>掺杂量的复合光催化剂记为 x%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(其中 x%为 Ce 与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的质量比).

### 1.2 光催化剂表征

用 X 射线衍射仪(XRD,理学 D/max-rB 型)对催化剂进行物相分析;用静态氮吸附仪(BET,精微高博 JW-BK122W 型)测定光催化剂的比表面积及孔结构;通过紫外可见漫发射光谱(UV-Vis DRS,普析 TU1901 型)对催化剂光吸收性能进行表征.

### 1.3 光催化性能测试

以 500 W 氙灯模拟太阳光源,初始浓度  $C_0$  为 5 mg·L<sup>-1</sup>的 Rh B 溶液为降解对象,考察复合光催化剂的光催化活性.投加 1.0 g·L<sup>-1</sup>复合催化剂至 Rh B 溶液中,先进行 30 min 暗反应,然后开启光照.定时取样并离心分离后,取上清液在波长为 554 nm 处测定 Rh B 的吸光度,并换算成某时刻的浓度  $C_t$ .以 5 mmol·L<sup>-1</sup>的草酸钠和 Cr(VI)分别作为空穴和电子掩蔽剂,进行活性物种的掩蔽试验.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 光催化剂的物相分析

图 1 是g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和不同 CeO<sub>2</sub>掺杂量的 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的 XRD 谱图.由图 1 可知,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品在衍射角  $2\theta$  为 27.4°和 13.0°两处出现衍射峰,分别对应于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(JCPDS 87-1526)卡片中的(002)和(100)晶面,属于石墨相晶系.另外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品在 27.4°处的衍射峰是芳香物典型的层间堆垛峰,且该峰的峰型尖锐,表明该样品具有很高的结晶度,在 13.0°处的衍射峰是 melon 类物质的特征峰<sup>[19]</sup>.对比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和不同 CeO<sub>2</sub>负载的 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品的 XRD 图发现,随着 CeO<sub>2</sub>掺杂量的增加,XRD 图谱中g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品的衍射峰强度逐渐降低,说明 CeO<sub>2</sub>的掺杂抑制了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶体的生长,并在衍射角  $2\theta$  为 28.6°、33.1°、47.5°和 56.5°处出现 4 个新的衍射峰,分别对应于 CeO<sub>2</sub>(JCPDS 34-0394)标准卡片中的

(111)、(200)、(220)和(311)晶面,属于萤石相 CeO<sub>2</sub>的衍射峰<sup>[20]</sup>.

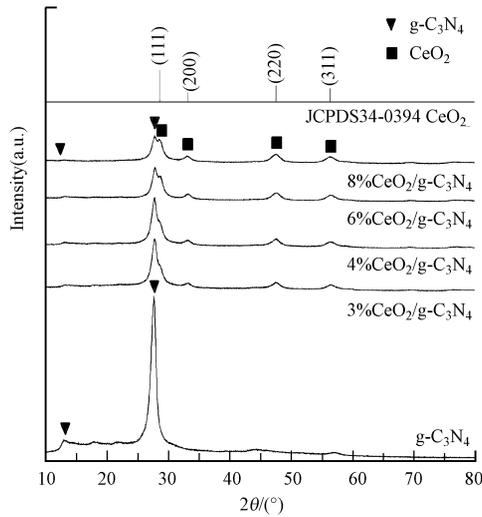


图1 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的X射线衍射谱图

Fig.1 The X-ray diffraction patterns of the CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

## 2.2 光催化剂的表面结构分析

对于光催化剂而言,相对较大的比表面积更有利于光催化剂对光的吸收和对目标污染物的吸附.由图2可知,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>两个样品的吸附-脱附等温线均为第IV类型,等温线显示为H3滞后环,这表明两个样品都有因颗粒聚集而引起的介孔结构.

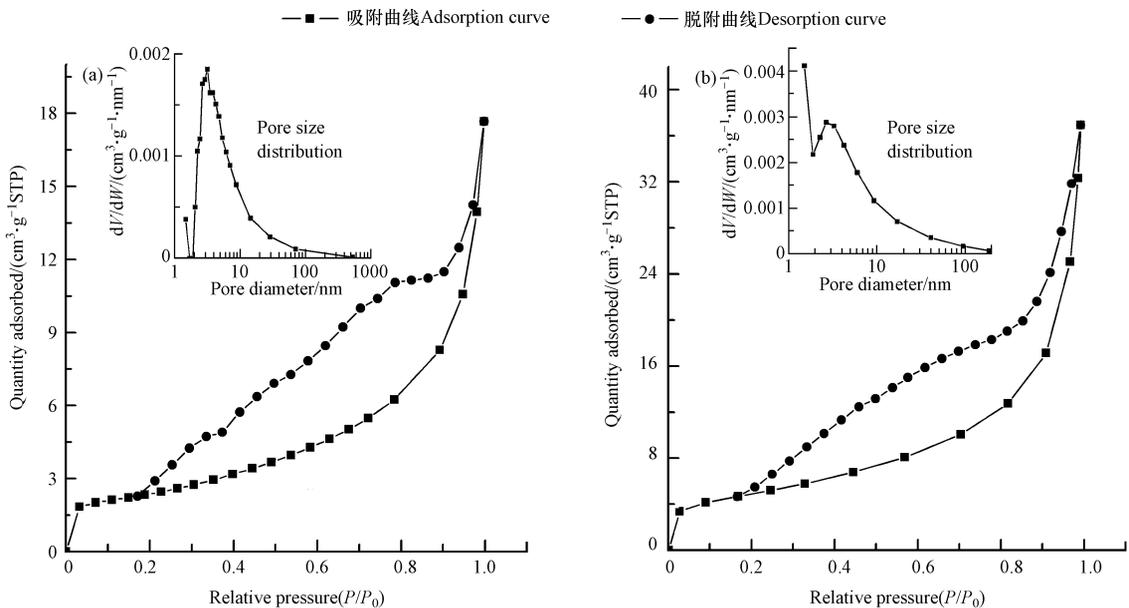


图2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的氮气吸附脱附曲线及孔径分布图

(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Fig.2 The N<sub>2</sub> adsorption-desorption curve and poresize distribution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts

从图2可见,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>最可几孔径为3.17 nm,6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>最可几孔径为2.66 nm.从表1可知,随着 CeO<sub>2</sub>掺杂量的增加,复合光催化剂的比表面积逐渐增加,表明 CeO<sub>2</sub>部分沉积在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的表面,有效地增加了复合光催化剂表面颗粒的分布状态,使得催化剂比表面积增加,促进污染物分子的吸附.但 CeO<sub>2</sub>的沉积量过多,会大大降低污染物分子与主催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的接触几率,反而影响催化剂的活性<sup>[9]</sup>.

表 1 不同光催化剂的性能参数对比

Table 1 The performance parameters of different photocatalysts

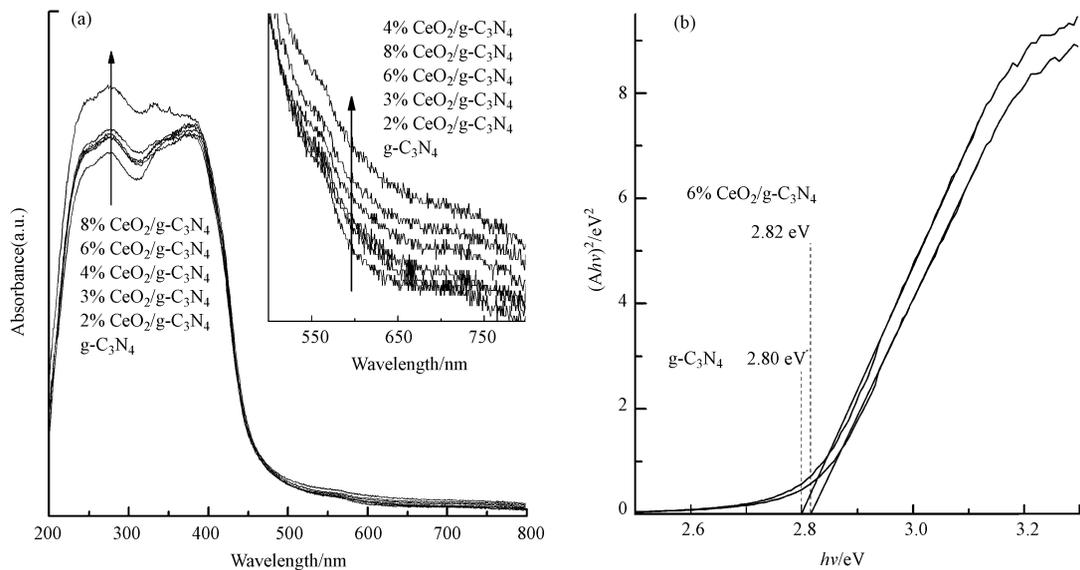
样品 Samples	比表面积 Specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	带隙能 Binding energy/eV	一级速率常数 $K/\text{min}^{-1}$
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	8.32	2.80	0.004
2% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	12.5	2.82	0.007
3% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	16.8	2.82	0.008
4% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	17.1	2.81	0.009
6% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	17.3	2.82	0.019
8% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	29.9	2.83	0.012

### 2.3 光催化剂的光吸收性能

光激发 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后产生的光生电子能从 $\text{N}_{2p}$ 轨道形成的价带(VB)能级转移到 $\text{C}_{2p}$ 轨道形成的导带(CB)能级,从而展现出典型的半导体吸收,紫外可见漫反射光谱可以反映这种光催化剂对光的吸收性能.图3是 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的紫外可见漫反射光谱图. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物在可见光区内均有明显吸收,6% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 吸收光谱范围相对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并没有发生明显变化.吸收光谱的可见光区部分放大后可见(图3a插图),随着 $\text{CeO}_2$ 掺杂量的增加,可见光区的吸收峰强度先略微降低后再略微升高.半导体光催化剂的带隙能可根据(式1)计算<sup>[1]</sup>:

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

式中, $\alpha$ 为吸收系数; $h$ 为普朗克常数; $\nu$ 为吸收边波长对应频率; $A$ 为常数; $E_g$ 为带隙能.表1中列出了通过式1计算得到的不同光催化剂的带隙能.随着 $\text{CeO}_2$ 掺杂量的增加, $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的带隙能略微增大.从图3b可见, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能为2.80 eV,而6% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能为2.82 eV,6% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带边与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比略向短波方向移动,对复合光催化剂6% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而言,吸收带边向短波方向的移动不利于可见光的吸收<sup>[21]</sup>,但由于其位移较小,对带隙能的增加幅度也较小,因此 $\text{CeO}_2$ 掺入对复合光催化剂的可见光吸收性能影响很小.

图3  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的紫外可见光吸收性能

(a) 紫外可见漫反射光谱;(b)带隙能

Fig.3 UV-Vis light absorbance abilities of the  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites

(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra; (b) Band gap energy

### 2.4 光催化剂催化性能评价

图4为 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂对RhB的降解性能曲线.与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, $\text{CeO}_2$ 掺杂后可以不同程

度的提高复合光催化剂对 Rh B 的降解率,这是由于 CeO<sub>2</sub>的掺杂提高了复合光催化剂的比表面积,改善了 Rh B 的表面吸附性能,从而提高了催化剂的活性<sup>[22]</sup>.在不同 CeO<sub>2</sub> 掺杂量的复合光催化剂中,6% CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的光催化活性最高,在可见光照射 150 min 后对 Rh B 的降解率达到 94%.随着 CeO<sub>2</sub>掺杂量的继续增加,复合光催化剂的活性不再增加,可能是过量的 CeO<sub>2</sub>附着在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面,导致其光催化活性下降.Rh B 的光催化降解一般符合一级动力学模型,其光催化降解速率常数  $K$  可用一级动力学方程(式 2)求得:

$$\ln(C_0/C_t) = Kt \quad (2)$$

式中, $C_0$ 为溶液的初始浓度; $C_t$ 为溶液的  $t$  时刻浓度; $K$ 为降解速率常数; $t$ 为反应时间.以  $\ln(C_0/C_t)$  对  $t$  进行线性回归分析,得到各催化剂的反应速率常数,结果见表 1.其中,6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的反应速率常数  $K$  最大,为 0.019 min<sup>-1</sup>.

### 2.5 光催化剂催化机理推测

通过活性物种的掩蔽试验来探索 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的反应机理.在 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解体系中加入草酸钠和 Cr(VI),分别用来掩蔽 h<sup>+</sup>和 e<sup>-</sup>两种活性物种,其结果见图 5,降解机理见图 6.当草酸钠掩蔽了体系中的 h<sup>+</sup>后,Rh B 降解率大幅下降,而加入 Cr(VI)掩蔽了体系中的 e<sup>-</sup>后,Rh B 降解率略微升高.由上述试验现象可知,h<sup>+</sup>是 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解体系的主要活性物种.

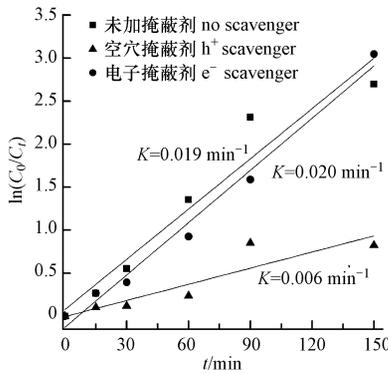


图 5 不同掩蔽剂对 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解 Rh B 的影响

Fig.5 Effect on different scavengers on Rh B photocatalytic degradation by 6%CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

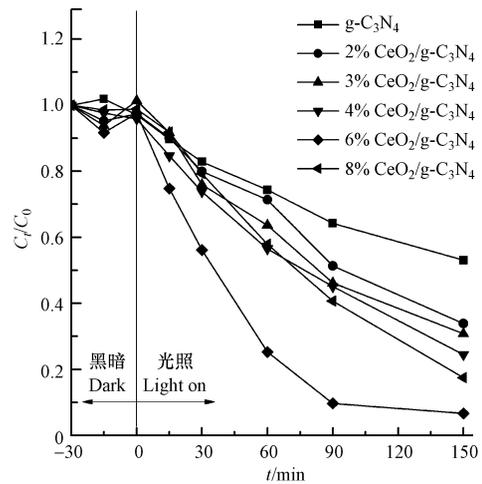


图 4 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂中 CeO<sub>2</sub> 掺杂量对 Rh B 降解率的影响

Fig.4 Effect of CeO<sub>2</sub> doping amount in CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites on Rh B degradation

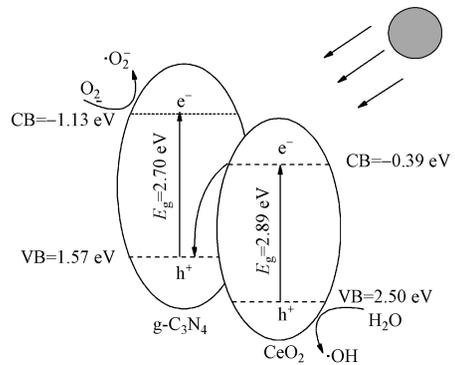


图 6 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的降解机理推测

Fig.6 Possible photocatalytic mechanism of CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

在可见光激发下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 CeO<sub>2</sub>价带上的 e<sup>-</sup>均能跃迁到导带,价带上生成了大量 h<sup>+</sup>.由于 CeO<sub>2</sub>的价带 (+2.50 eV)比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的价带 (+1.57 eV)更正,CeO<sub>2</sub>中游离态 e<sup>-</sup>会更容易转移到g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的价带上,与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 h<sup>+</sup>相结合,抑制了 CeO<sub>2</sub>上 e<sup>-</sup>和 h<sup>+</sup>的复合,实现 CeO<sub>2</sub>价带上 h<sup>+</sup>的大量累积.CeO<sub>2</sub>的价带电位高于 ·OH/OH<sup>-</sup>的氧化还原电位 (+2.40 eV),因此 CeO<sub>2</sub>的 h<sup>+</sup>能将 OH<sup>-</sup>氧化成 ·OH,使得光催化效率得到提升<sup>[9]</sup>.

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 复合光催化剂中g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 CeO<sub>2</sub>的晶系分别为石墨相和萤石相,CeO<sub>2</sub>的掺杂可有效改善复合光

催化剂  $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的比表面积,在其表面形成堆积介孔结构, $\text{CeO}_2$  的掺杂并未使复合光催化剂的带隙能发生明显改变。

(2)  $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂的活性比单纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  有所提升,其中  $\text{CeO}_2$  掺杂量为 6% 的复合光催化剂活性最高,在可见光照射 150 min 后对 Rh B 的降解率可达 94%,其降解速率常数是单纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 4.75 倍。 $\text{CeO}_2$  掺杂提高了光生电子—空穴对的分离效率,复合光催化剂表面  $\text{CeO}_2$  价带上大量累积的  $\text{h}^+$  是主要的活性物种。

#### 参考文献 (References)

- [1] HONG Y, JIANG Y, LI C, et al. In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 663-673.
- [2] KATSUMATA H, SAKAI T, SUZUKI T, et al. Highly efficient photocatalytic activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  hybrid photocatalysts through Z-scheme photocatalytic mechanism under visible light[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19): 8018-8025.
- [3] 尹佳芝,黄少斌,简子聪,等.  $\text{TiO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  复合催化剂的制备、表征及其光催化活性[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1373-1378.  
YIN J Z, HUANG S B, JIAN Z C, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  composites[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1373-1378(in Chinese).
- [4] KONDO K, MURAKAMI N, CHEN Y, et al. Development of highly efficient sulfur-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts hybridized with graphitic carbon nitride[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143(10): 362-367.
- [5] JO W K, NATARAJAN T S. Influence of  $\text{TiO}_2$  morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  photocatalysts for isoniazid degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 283: 549-565.
- [6] ZHAO G, HUANG X, FINA F, et al. Facile structure design based on  $\text{C}_3\text{N}_4$  for mediator-free Z-scheme water splitting under visible light[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(6): 3416-3422.
- [7] HE Y, ZHANG L, TENG B, et al. New application of Z-scheme  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite in converting  $\text{CO}_2$  to fuel[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1): 649-656.
- [8] 齐跃红,刘利,梁英华,等. 类石墨相  $\text{C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂[J]. 化学进展, 2015, 27(1): 38-46.  
QI Y H, LIU L, LIANG Y H, et al. Graphitic carbon nitride compound photocatalyst[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(1): 38-46(in Chinese).
- [9] 张健,王彦娟,胡绍争. 钾离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2015, 31(1): 159-165.  
ZHANG J, WANG Y J, HU S Z. Effect of  $\text{K}^+$  doping in the band structure and photocatalytic performance of graphitic carbon nitride photocatalysts[J]. Acta Physical-Chimica Sinica, 2015, 31(1): 159-165(in Chinese).
- [10] SHI F, CHEN L, CHEN M, et al. A  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{nanocarbon}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanocomposite: an artificial Z-scheme visible-light photocatalytic system using nanocarbon as the electron mediator[J]. Chemical Communications, 2015, 51(96): 17144-17147.
- [11] YANG Y, GUO W, GUO Y, et al. Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst  $\text{Ag}@ \text{AgBr}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271(5): 150-159.
- [12] LIAO W, MURUGANANTHAN M, ZHANG Y. Synthesis of Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Ti}^{3+}/\text{TiO}_2$  material: An efficient visible light photoelectrocatalyst for degradation of phenol[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(14): 8877-8884.
- [13] HE Y, ZHANG L, FAN M, et al. Z-scheme  $\text{SnO}_2\text{-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 137: 175-184.
- [14] 金瑞瑞,游继光,张倩,等. Fe 掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备及其可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(9): 1706-1712.  
JIN R R, YOU J G, ZHANG Q, et al. Preparation of Fe-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Acta Physical-Chimica Sinica, 2014, 30(9): 1706-1712(in Chinese).
- [15] 孙爱武,陈欢,宋春艳,等.  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}\text{-g-C}_3\text{N}_4$  磁性催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 环境化学, 2015, 32(5): 748-754.  
SUN A W, CHEN H, SONG C Y, et al. Preparation of magnetic  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}\text{-g-C}_3\text{N}_4$  catalyst and its high visible-light photocatalytic performance[J]. Environmental Chemistry, 2015, 32(5): 748-754(in Chinese).
- [16] 黄驰,顾桂山,王亚楠,等.  $\text{Ce}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子电极光电催化降解藏红 T 模拟染料废水[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 995-1001.  
HUANG C, GU G S, WANG Y N, et al. photoelectrochemical catalytic degradation of safranin T with  $\text{Ce}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  particle electrodes[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(5): 995-1001(in Chinese).
- [17] 井立强,孙晓君,蔡伟民,等. 掺杂 Ce 的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光致发光及其光催化活性[J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1241-1245.  
JING L Q, SUN X J, CAI W M, et al. Photoluminescence of Ce doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(8): 1241-1245(in Chinese).
- [18] 余长林,杨凯,余济美,等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.  
YU C L, YANG K, YU J C, et al. Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO[J]. Acta Physical-Chimica Sinica, 2011, 27(2): 505-512(in Chinese).
- [19] CAO S, LOW J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. Advanced Materials, 2015, 27(13): 2150-2176.
- [20] 李跃军,草铁平,王长华,等.  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  复合纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2597-2602.  
LI Y J, CAO T P, WANG C H, et al. Fabrication and enhanced photocatalytic properties of  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  composite nanofibers[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(21): 2597-2602(in Chinese).
- [21] 黄立英. 可见光响应型石墨相氮化碳复合材料的制备及其降解有机污染物研究[D]. 镇江:江苏大学, 2013.  
HUANG L Y. Synthesis and photocatalytic activities of graphite-like carbon nitride composites with visible light response[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013(in Chinese).