

文章编号 1672-6634(2024)06-0010-19

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024070002

易回收型光催化剂的研究进展

邓浩,周琦,李强,李乐怡,章思羽,王齐

(浙江工商大学 环境科学与工程学院,浙江 杭州 310018)

摘要 光催化技术因其在能源转换和环境治理中的应用潜力而备受关注。然而,传统粉末状光催化剂存在光吸收能力有限、光生载流子分离困难、催化剂难以回收利用等缺点,阻碍了光催化技术的广泛应用。为满足工程应用需求,催化剂需具备结构稳定、机械强度和易回收等特性,而成型制备技术可实现此目标。通过特定的成型制备技术,催化剂可获得特定形状和结构,提高光吸收性能,进而增强光催化反应的活性和效率;此外,还可以赋予催化剂良好的结构稳定性和机械强度,能够长期稳定运行。催化剂的易回收特性有助于降低成本、提高可持续性。本文综述了易回收型光催化剂的成型制备技术和应用进展,分析了当前面临的挑战,为光催化技术的实际应用提供借鉴。

关键词 光催化剂;可回收;凝胶;膜;三维固态载体

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress on Recyclable Photocatalyst

DENG Hao, ZHOU Qi, LI Qiang, LI Leyi, ZHANG Siyu, WANG Qi

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract Photocatalysis technology has garnered significant attention owing to its potential applications in energy conversion and environmental governance. Nevertheless, the constraints of traditional powder photocatalysts, such as restricted light absorption capacity, arduous separation of photogenerated carriers, and the difficulty in catalyst recycling, impede the broad application of photocatalysis technology. To meet the requirements of engineering applications, catalysts are required to possess the characteristics of structural stability, mechanical strength, and facile recovery. The molding preparation technology can fulfill this objective. Through catalyst forming, specific shapes and structures can be acquired, the light absorption performance can be enhanced, and the activity and efficiency of the photocatalytic reaction can be boosted. Additionally, the catalyst prepared by molding also exhibits excellent structural stability and mechanical strength, and is capable of operating stably for an extended period. The easy recovery of the formed catalyst contributes to cost reduction and improvement of sustainability. In this work, the preparation technology and application progress of recyclable photocatalysts are reviewed, and the current challenges are analyzed, providing reference for the practical application of photocatalysis technology.

Key words photocatalyst; recyclable; gel; film; 3D solid support

收稿日期:2024-07-11

基金项目:国家自然科学基金项目(22276168)资助

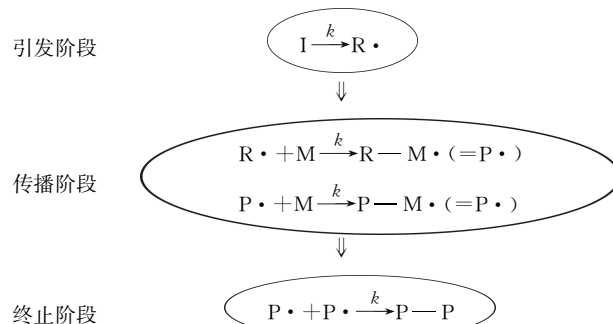
通信作者:王齐,女,汉族,博士,教授,浙江省杰出青年基金获得者,研究方向:环境光催化,E-mail: wangqi8327@zjgsu.edu.cn.

将有助于优化光催化剂的性能,从而在光催化反应中实现更高的催化效率和稳定性。

1.1 凝胶

在光催化剂成型制备中,凝胶状材料因其独特的结构和性能而受到广泛关注。通常凝胶可分为水凝胶和气凝胶两种,在光催化领域都具有独特的优势。水凝胶的高亲水性使得水凝胶能够在水中迅速膨胀并吸收大量水分,在处理水相污染物时具有天然的优势。其次,水凝胶的三维网络结构不仅赋予其高孔隙率,还增加了比表面积,从而提高了物质的扩散效率和光催化剂的活性位点可接触性。水凝胶的柔韧性和延展性使其在不同环境条件下保持结构的完整性,增强了其在实际应用中的机械稳定性。水凝胶的离子传导性也促进了电子和空穴的分离,进一步提高了光催化效率。同时,水凝胶与环境的良好相容性减少了对环境的潜在影响,使其在可持续的光催化过程中具有重要价值^[28,29]。水凝胶的这些特性也使其在生物医学、药物释放和环境监测等领域具有广泛的应用价值。通过加热、冷冻和超临界干燥,凝胶中的液体被气体置换而形成的气凝胶具有独特的孔隙结构和更高的比表面积。这种结构不仅使气凝胶具有质量轻、强度高和隔热性能好等特性,还为气体或液体在孔洞中的流动提供了便利,有利于光的散射和传输,进而促进光催化反应的进行^[30,31]。

在凝胶的制备过程中,自由基聚合因其高效和操作简单而备受关注。该方法由引发剂引发有机物单体聚合形成三维网络结构,具有操作简单、反应条件温和等优点。自由基聚合过程通常包括三个主要阶段:引发、传播和终止^[32-35]。如图2所示,在引发阶段,引发剂(过硫酸钾、过硫酸铵等)在加热或辐射条件下分解形成自由基($R\cdot$)。这些高活性自由基能够与聚合物单体迅速反应,形成聚合物自由基(传播阶段)。这些聚合物自由基继续与更多的聚合物单体反应,使得聚合物链继续增长,形成三维网络结构。当两个聚合物自由基相遇并结合,或自由基与抑制剂反应,形成稳定的三维交联网络凝胶时(终止阶段),聚合反应结束。这些过程在凝胶中发挥着重要作用,并提高了对凝胶结构和性质的深入理解。



注: k :速率常数; I :引发剂; $R\cdot$:活性自由基; M :聚合物单体; $R-M\cdot$:聚合物短链; $P-M\cdot$:聚合物链增长; $P\cdot$:聚合物自由基。

图2 自由基聚合制备凝胶的主要机制

Fig. 2 The main mechanism of gel preparation by free radical polymerization

除了自由基聚合技术外,交联反应也是一种重要的凝胶形成方法。交联技术通过形成化学或物理网络结构来提高凝胶的稳定性和机械性能。其中,藻酸盐与金属阳离子的交联是一种广泛使用胶凝方法,主要依赖于金属离子与藻酸盐中的羧基发生离子交联,形成三维网络结构。壳聚糖交联则是通过使用交联剂构建稳定的凝胶结构。藻酸盐和壳聚糖作为研究最多的两种天然聚合物,具有优异的生物相容性和抗菌性,被广泛应用于医药、食品包装和水处理等领域。如图3(a)展示了具有代表性的海藻酸钠与金属阳离子交联的溶胶-凝胶反应,通过在海藻酸钠与 Fe^{2+} 离子交联过程中引入聚乙烯醇增强3D网络结构,随后加入氧化石墨烯和 MoS_2 形成复合凝胶(PAGM),作为非均相芬顿催化剂用于降解有机染料^[36]。其中,聚乙烯醇的引入不仅降低了凝胶的溶胀性,还能稳定藻酸盐凝胶链,抑制了 Fe^{2+} 离子的溶出。氧化石墨烯和 MoS_2 含氧官能团的存在,与Fe形成双反应中心 $Fe-O-C$ 键,增强了电子转移速率并促进 $Fe(III)/Fe(II)$ 转化,从而提高非均相芬顿反应的效率。因此,PAGM在15 min内对罗丹明B(RhB)的去除率高达95.5%,是未改性海藻酸铁凝胶的5.9倍[图3(b)]。此外,从图3(c)和3(d)中可以看出用PAGM构建的反应塔在连续处理废水319 h后去除率仍能保持在83.5%,这表明凝胶结构可有效延长光催化剂的使用寿命,对光催化剂的广泛应用具有重要意义。Hao等也是通过相同的方法利用海藻酸钠与钙离子的交联制备了 $g-C_3N_4$ 水凝胶

球,对亚甲基蓝(MB)表现出优异、稳定的光催化降解性能^[37]。其中含有 25% g-C₃N₄ 的水凝胶球显示出最佳的光催化活性,42 h 内可去除 80.94% 的 MB。反应时间随着循环次数的增加而明显缩短,这进一步说明凝胶结构能有效提升光催化剂对外界因素的抵抗能力,可实现光催化剂的长时间应用。

除了这些特定的交联方法,还有许多交联技术也被用于凝胶的制备,例如化学交联是通过形成共价键构建网络结构,可以提高聚合物机械性能和稳定性等。但化学交联过程中可能存在未反应完全的单体或有害物质^[38,39]。物理交联则是通过物理吸附或缠绕实现,在成型时无需外加交联剂,且制备的凝胶表面光滑弹性好,但可能需要特定条件改善其性能。这些方法的选择和优化取决于所需的凝胶特性和应用需求^[40,41]。总的来说,凝胶作为一种重要催化剂成型类型,在光催化领域有广阔的应用前景。通过不断优化制备工艺和材料组成,可以进一步提高凝胶光催化剂的性能和稳定性,推动其在环境治理和能源转化等领域的应用。

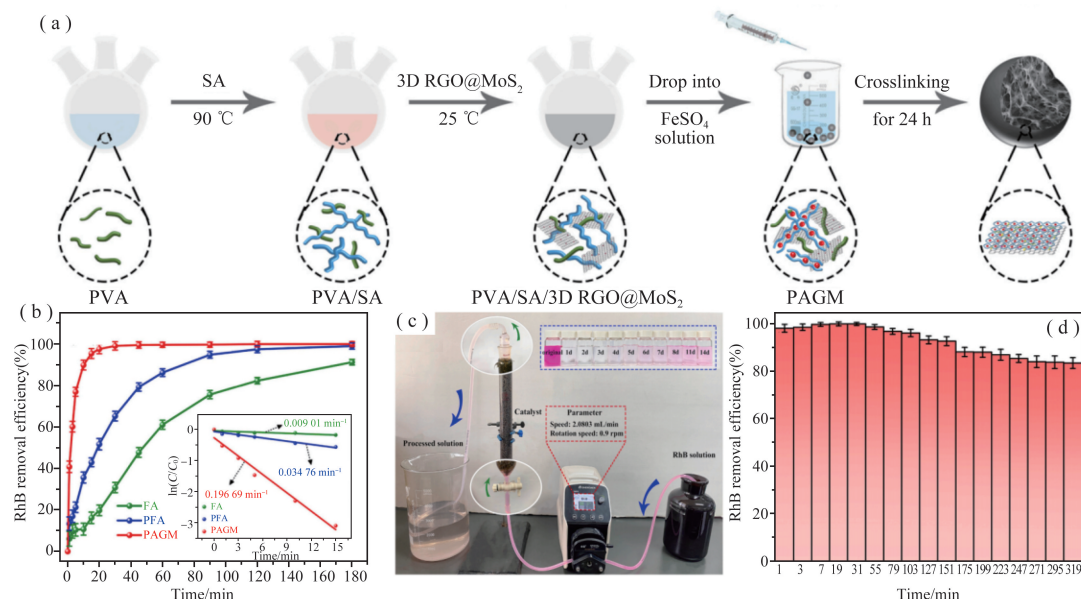


图3 (a) 材料制备过程;(b) RhB 降解效率(插图显示了不同催化剂的拟合初级动力学曲线);

(c) 净化柱示意图;(d) 净化柱处理染料废水的效率随时间的变化^[36]

Fig. 3 (a) Material preparation process; (b) RhB degradation efficiency (The illustration shows the fitted primary kinetic curves of different catalysts); (c) Schematic diagram of the purification column; (d) The change of efficiency of dye wastewater treatment with purification column over time^[36]

1.2 膜

膜技术作为一种高效、选择性强的成型方法,在环境治理、生物医学、食品工程领域被广泛应用^[42-44]。膜的性能主要取决于其制备方法,不同的制备方法可直接影响其分离效率和稳定性。随着科学技术的不断进步和应用需求的不断提高,开发新型膜材料和改进成膜技术成为该领域的重要课题。传统的成膜方法,如相转化法和热诱导相分离法,虽然在工业中得到了广泛应用,但存在难以精确控制孔径分布、膜厚不均匀等问题。为了克服这些局限性,研究人员探索了旋涂、浸渍、静电纺丝、化学气相沉积(CVD)等方法^[45, 46]。其多样化的制备方法为膜在不同领域的应用提供了广阔的空间,同时也展现了其独特的优势与潜力。

1.2.1 旋涂法。旋涂法是一种常用的薄膜涂覆技术,该方法将溶液滴加在旋转的基底上,在重力和离心力的作用下溶液向外扩散,最终在溶剂蒸发过程中形成薄膜。该方法操作简单具有制备周期短、膜厚可控、成本低等优点。旋涂过程中溶液的成分、浓度、粘度、旋转速度以及时间等参数对薄膜的性能和结构起着决定性影响^[47, 48]。通过精确控制这些参数,可以实现对薄膜厚度、表面形貌以及光学、电学性能的精确调控,被广泛应用于不同领域^[49,50]。例如通过溶胶-凝胶法制备前驱体溶液旋涂在 Pt (111)/TiO₂/SiO₂/Si 基底上,在热处理后形成薄膜^[51]。在结构和形态特性的共同作用下,薄膜增强了电极的电催化活性,在 600 °C 下电解 60 min 后观察到环丙沙星的完全降解。Zhou 等将水性二胺直接旋涂到多孔聚砜基材上实现均匀的二胺

沉积, 然后进行界面聚合反应构建出超薄聚酰胺膜, 在纳滤领域发挥重要作用(图 4)^[52]。但是该技术更适合小尺寸基底, 对大面积基底的薄膜均匀性控制较为困难。此外, 边缘效应可能导致薄膜边缘厚度不均匀, 溶剂的选择也受到限制。

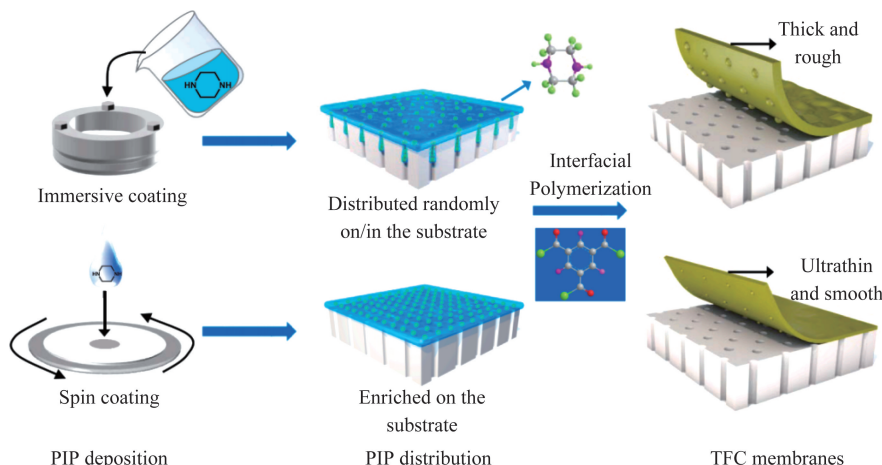


图 4 旋涂法制备聚酰胺膜的示意图^[52]

Fig. 4 Schematic diagram of polyamide film prepared by spin coating^[52]

1.2.2 浸渍法。浸渍法是通过将基材浸泡在特定的溶液或悬浮液中, 使溶液中的材料通过吸附、沉积或其他化学反应, 在基材表面逐渐形成一层薄膜。相较于其他制备方法, 浸渍法具有易于操作、成本相对较低、适用性广等优点, 适用于大面积基材的薄膜制备^[50, 53]。与旋涂法相同, 通过调控溶液浸渍时间、温度等参数, 可有效控制薄膜的厚度、孔隙率、表面形貌及化学性质。此外, 与其他制备技术的结合还可以制备出具有特殊功能的复合薄膜, 从而满足不同的应用需求。例如通过溶胶-凝胶法辅助浸渍法所制备的钴锰氧化物浸渍的催化陶瓷膜在活化过硫酸盐(PMS)方面具有显著作用。 Co^{2+} 可以从 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原共轭三重态再生, 同时激活 PMS 产生活性氧物种(ROS), 显著增强其对磺胺甲噁唑的降解性能^[54]。Alosaimi 等将磺化聚醚砜/甲基丙烯酸磺丙酯膜浸渍在聚丙烯酸磺丙酯涂覆的 ZnO 纳米颗粒中^[55], 显著改善了膜的亲水性与孔隙率, 对天然有机物的截留率高达 99%。然而, 浸渍法仍面临一些挑战。例如, 溶液浸渍过程中, 溶液的浓度和浸渍时间难以精确控制, 可能影响薄膜的质量和性能。涂层的均匀性和厚度受到操作技术和基底表面特性的影响, 难以保证一致性。

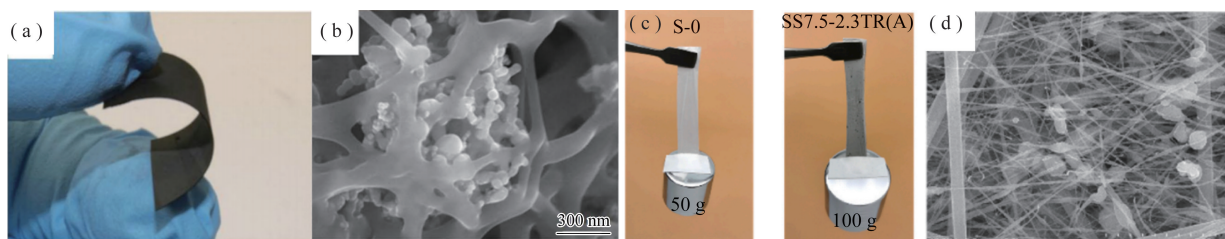


图 5 (a) 碳化静电纺丝/喷涂柔性纸电极; (b) SEM 图像^[59]; (c) 悬挂 50 g 砝码的 S-0 条带和 100 g 砝码的 SS7.5-2.3 TR(A)条带的照片; (d) SS7.5-2.3 TR(A)的 SEM 图像^[60]

Fig. 5 (a) Carbonized electrospinning/spraying flexible paper electrode and (b) its SEM image^[59]; (c) Photos of S-0 strips with 50 g weights and SS7.5-2.3TR(A) strips with 100 g weights, and (d) SEM image of SS7.5-2.3TR(A)^[60]

1.2.3 静电纺丝。静电纺丝可以利用高压静电场将高分子溶液或熔体拉伸成纳米级纤维, 形成极细的射流并在飞行中溶剂蒸发或固化, 最终沉积在接收器上形成非织造布状材料。电纺纳米纤维具有高表面积、可连续生产、易于表面改性、聚合物链功能化、热机械性能可调等优点, 被广泛应用于生物医学、环境保护和能源利用等领域^[56, 57]。在 Kim 等的研究中, 通过在凝固浴中收集纤维制造了三维(3D)纳米纤维海绵状支架^[58]。与 2D 结构相比, 3D 结构具有高度多孔性, 实现了增强的骨细胞粘附和增殖。Xu 等制备了一种新型柔性 3D Si/C 纤维纸电极, 通过同时电喷涂纳米 Si-PAN(聚丙烯腈)簇和静电纺丝(PAN)纤维, 然后碳化合

成,其光学照片和扫描电子显微镜(SEM)图像如图 5(a)和 5(b)所示^[59]。静电纺丝可以将 Si 纳米颗粒均匀地纳入碳纺织基质中,形成纳米 Si/碳复合纤维。Niu 等通过静电纺丝开发出新型光催化 PAN 纳米纤维膜[图 5(c)和 5(d)]^[60]。由于互连的电纺双网络结构和电-喷涂珠状结构所构成的三重结构使得光催化纳米纤维膜同时表现出良好的光降解性能和机械性能,7.5 h 内可光降解 78% 的甲基橙(MO),并且具有良好的循环性能。尽管静电纺丝法在膜材料的制备中具有独特优势,但其收集效率低、原料要求高以及设备投资和操作难度高等缺点限制了其大规模应用。

1.2.4 沉积法。沉积法制备膜是一种高效且多样的材料制备技术,涵盖了物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、电化学沉积、离子束辅助沉积(IAD)以及原子层沉积(ALD)等多种方法。物理气相沉积主要利用物理过程将源物质转化为气相,随后沉积在基体上形成薄膜^[61]。这种方法特别适用于硬质合金、金属及其化合物等材料的表面改性,因为它能够在保持基体原有性能的基础上,赋予表面新的功能。Kim 等利用物理气相沉积法在多孔 TiO₂ 薄膜上沉积 Au 纳米颗粒,从而在无额外提供 O₂ 和搅拌条件下 5 min 内实现了毫摩尔级的 H₂O₂ 产量,几乎是 TiO₂ 薄膜的 80 倍^[62]。CVD 则侧重于通过气相化学反应生成所需的薄膜材料。由于其在反应过程中能够精确控制薄膜的组成和结构,因此广泛应用于半导体、陶瓷涂层以及其他高性能薄膜的制备^[63]。Riffat 等通过化学气相沉积将 ZnO 薄膜分别在 600、650 和 700 °C 下沉积在 CdTe 薄膜上,显著提升了光电流并减小阻抗^[64]。电化学沉积通过电化学反应在基体上沉积碳膜,其设备相对简单,操作易行,因此在工业生产中得到了广泛应用^[65]。该方法尤其适用于制备具有特定形貌和结构的薄膜材料。Mandal 等利用电化学沉积制备出的硒化锡薄膜(SnSe)可在 70 min 内去除 94% 的 MB^[66]。IAD 结合了离子轰击和沉积过程,通过高能离子束对沉积过程中的薄膜进行轰击,能够有效改善薄膜的结晶性、致密度和附着力,从而提高薄膜的质量和性能^[67]。ALD 则以其表面自限制、三维保型性和膜厚精确控制等特点,在纳米技术和微电子领域展现出独特的优势^[68]。它能够实现原子级别的薄膜制备,为制备高性能、高精度的薄膜材料提供了有力支持。Park 等使用原子层沉积将 ZnO 薄膜固定在纳米多孔陶瓷膜表面,实现光催化效果的增强,可有效抑制生物膜的形成^[69]。

这些沉积方法的选择取决于具体的材料体系、工艺要求和应用场景,通过合理选择和优化沉积条件,可以制备出具有优异性能的薄膜材料。这些制备方法各具特点,可根据研究需求和材料特性选择合适的制备方法进行制备。

1.3 固态载体

光催化剂的固态载体负载技术,是一类重要的成型形式,其主要通过将光催化活性组分负载在具有高表面积和良好吸附性能的 3D 固态载体上形成固体光催化剂。这种方法不仅可以显著提升光催化剂良好的稳定性和可回收性,还有助于提升其光催化性能,延长使用寿命^[70,71]。固态载体负载型光催化剂的性能,取决于对载体材料的选择、表面改性,以及活性组分与载体之间相互作用。通过精确调控这些因素,可以实现对光催化剂性能的选择性调控,进而在环境净化、能源转换和化学反应等领域发挥重要作用^[27,72]。

1.3.1 棉纤维。棉纤维作为一种来源丰富的天然可再生资源,在成为光催化剂载体领域展现出显著优势^[73,74]。棉纤维具有高比表面积、多孔结构以及良好的亲水性,可以吸附并保持大量水分,从而增大与反应物的接触面积,提升光催化效率。此外,棉花成本相对较低并且易于化学改性,可根据不同需求对其进行功能化从而实现不同功能。例如利用天然棉作为前驱体结合浸渍法与热处理原位制备出的三维 Bi₂O₃ 支撑的碳纤维(BCF)^[75],当煅烧温度达到 800 °C 时,BCF-800 仍表现出与棉相同的纤维结构,有利于光催化剂的分散与污染物溶液的吸附[图 6(a)和 6(b)]。此外如图 6(c)和 6(d)所示,70 mg BCF-800 可以立在狗尾巴草上,并且压缩后的 BCF-800 可缓慢恢复。因此,碳纤维网络为光催化剂提供了稳定的框架和多维传质通道,促使 BCF-800 可长时间连续使用。在动态四环素(TC)去除系统中,BCF-800 在不同流速下能保持稳定的吸附和光催化协同性能,当流速为 12 mL/h 时可在 1 h 内将 TC 全部吸附,在随后的 12 h 内将 TC 几乎完全降解,去除效率可达 0.58 mg · g⁻¹ · h⁻¹。Ding 等利用聚多巴胺(PDA)的还原特性将引入的 Ag⁺ 还原为 Ag,同时引入 Cl⁻ 离子,在棉纤维上制备出 Ag/AgCl 光催化剂^[76]。其中,棉纤维作为光催化剂载体加速污染物吸附,增大与光催化剂接触面积从而促进光催化反应的进行。棉/PDA/Ag/AgCl 光催化剂展现出优异

的光催化活性,180 min 内可去除 95% 的活性蓝 19 染料。这些研究足以看出棉纤维作为光催化剂载体的应用潜力,但要广泛应用还有许多挑战需要突破。首先棉纤维无法承受长时间的物理冲击和化学侵蚀,这限制了其在严苛条件下的应用。其次,棉纤维的孔隙结构不规则可能影响光催化剂的均匀分散。最后,棉纤维本身的光催化效率不高,需要进一步探索具有优异光催化活性的棉纤维。

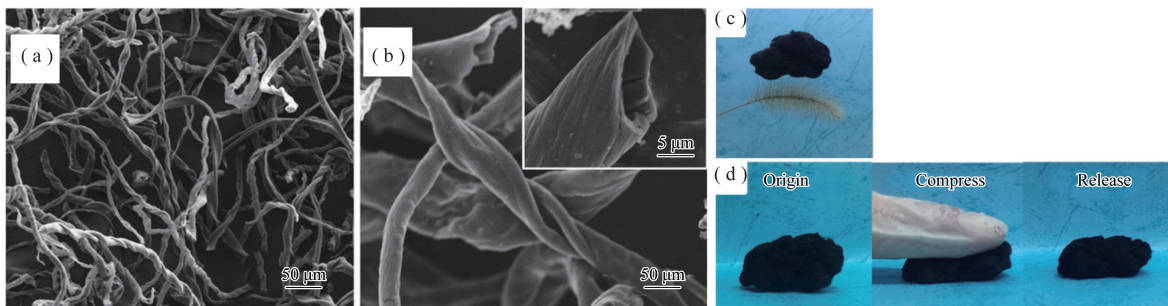


图 6 (a, b) 不同放大倍数的 BCF-800 SEM 图像; (c) 70 mg BCF-800 立在狗尾草上的照片;
(d) BCF-800 的压缩和释放过程^[75]

Fig. 6 (a, b) SEM images of BCF-800 with different magnifications; (c) A photograph of a 70 mg BCF-800 standing on a setaria; (d) Compression and release process of BCF-800^[75]

1.3.2 无纺布和碳纤维布。无纺布是一种成本效益高、生产效率高、透气且可回收的织物,它通过特殊的生产工艺(如水刺、热粘合、针刺和纺粘等)将纤维粘合在一起,而无需进行传统的纺织处理^[77,78]。因此,研究人员将不同光催化剂与无纺布复合期望获得更好的光催化效果。Colmenares 等在聚丙烯无纺布上原位生长 ZnO 纳米棒得到一种新型光催化剂,发现通过 O_2 环境中的射频等离子体处理可以改善聚丙烯液体接触角,不仅可以使 ZnO 纳米棒的生长得更加均匀,还可以提升其对苯酚的光催化处理能力^[79]。然而,无纺布本身的机械强度和化学稳定性相对较差,在高温下容易熔化和变形,这限制了其在光催化领域的广泛应用。

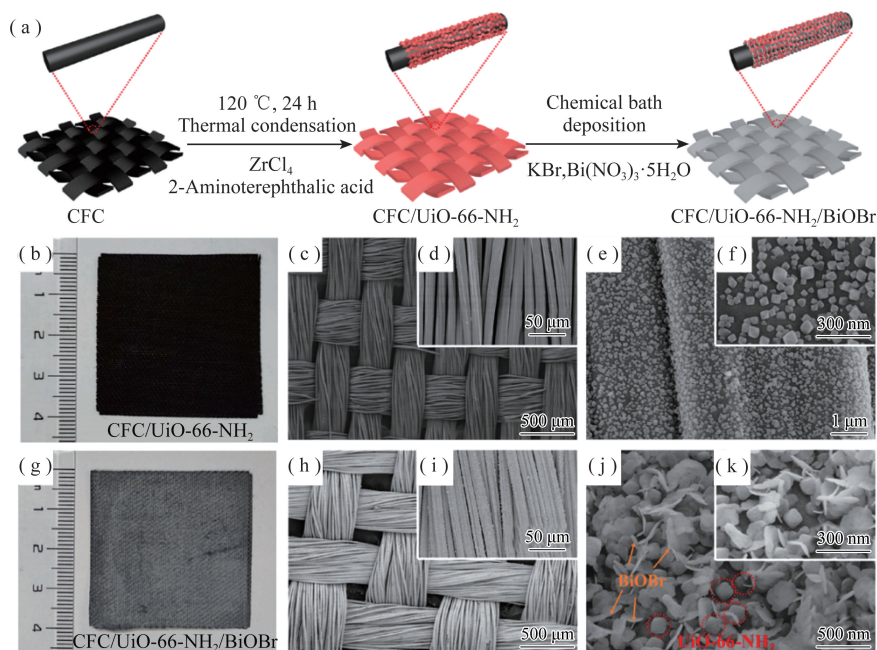


图 7 (a) CFC/UiO-66-NH₂/BiOBr 布的合成路线; (b~f) CFC/UiO-66-NH₂ 的 SEM 图像;
(g~k) CFC/UiO-66-NH₂/BiOBr 的 SEM 图像^[81]

Fig. 7 (a) Synthetic route of CFC/UiO-66-NH₂/BiOBr cloth; (b~f) SEM image of CFC/UiO-66-NH₂;
(g~k) SEM image of CFC/UiO-66-NH₂/BiOBr^[81]

研究人员在此基础上发现相较于无纺布,碳纤维布具有更加优异的稳定性和机械强度和柔韧性,同时还具有高导电性,吸引了许多研究人员的关注。Shen 等以碳纤维布(CF)为基材,利用浸渍和热缩法实现了

C_3N_4 的原位生长(CF/C_3N_4)^[80]。在可见光照射下,漂浮在污染水体中的 CF/C_3N_4 在 60 min 内可降解 98% 的 RhB, 120 min 内可降解 99.3% 的无色对氯苯酚(4-CP), 并且具有优异的循环稳定性。同样, Yu 等以 CF 为基材, 通过溶剂热法和浸涂技术将 NH_2 -UIO-66 通过共价键结合在碳布上, 进一步将 BiOBr 纳米片均匀地沉积在 NH_2 -UIO-66 涂层表面, 得到高效光催化剂 CFC/NH_2 -UIO-66/BiOBr[图 7(a)]^[81]。从 SEM 图像中可明显观察到经过溶剂热处理, CFC/NH_2 -UIO-66 表面颜色加深[图 7(b~d)], 并且直径约 100 nm 的 NH_2 -UIO-66 颗粒均匀结合在 CFC 上[图 7(e)和 7(f)]。浸涂后 CFC 表面变为灰色[图 7(g~i)], 还可以观察到 CFC 表面同时存在 NH_2 -UIO-66 和 BiOBr[图 7(j)和 7(k)], 表明了复合材料的成功构建。其中, CF 为光催化剂提供支撑, 增强了催化剂对污染物溶液的吸附, 同时促进复合材料对可见光的吸收, 加速电荷的分离与传输。因此, 制备的 CFC/NH_2 -UIO-66/BiOBr 可在 60 min 内快速吸附 65.4% 的左氧氟沙星或 16.8% 的环丙沙星, 在可见光照射下 120 min 内可降解 92.2% 的左氧氟沙星或 86.4% 的环丙沙星, 具有优异的光催化效果。

1.3.3 有机泡沫。有机泡沫也是一种常用的光催化剂载体, 与棉纤维相比, 泡沫材料孔隙结构更好、孔径大小可调, 更有利于光催化剂的分散。此外泡沫具有较好的机械强度和化学稳定性, 可以在搅拌或水流下保持结构完整, 还可以抵抗多种物质的侵蚀^[82, 83]。3D 多孔柔性聚氨酯泡沫(PUF)具有开放框架、高比表面积、低密度等特性, 可漂浮在水面上吸收更多的太阳光。Wang 等首次利用 PUF 作为光催化剂载体, 均匀负载纳米片阵列状卤氧化铋($BiOX$), 得到 $BiOX/PUF$ 高效光催化剂[图 8(a)]^[84]。从图 8(b~d)中可以看出相较于粉末催化剂, 当 $BiOX/PUF$ 结合在一起时对 MO、苯酚的吸附和光催化都有显著提高, 虽然其对于金霉素的吸附不如粉末催化剂, 但其光催化效率明显更高。图 8(e)显示了 $BiOCl$ 和 $BiOI$ 在甲醇水溶液中的 H_2 产率, $BiOCl/PUF$ 和 $BiOI/PUF$ 的产氢速率分别比粉末提高了 23.8% 和 51.7%。这主要是由于 $BiOX$ 以纳米片阵列状均匀分布在 PUF 表面, 提高了 $BiOX(001)$ 活性面的暴露度, 从而产生更强的内部电场加速电荷的分离与传输。Yi 等选择三维大孔聚氨酯海绵作为载体采用浸渍法负载 MIL-88A (Fe), 当溶液中存在酒石酸时, 产生的 e^- 、 $\cdot O_2^-$ 和 $CO_2^{\cdot -}$ 可在 20 min 内可将 Cr^{6+} 全部还原为 Cr^{3+} ^[85]。而 Wang 等选择碳泡沫作为载体, 经过浸渍, 热处理后得到负载有纳米 TiO_2 的光催化剂(TiO_2/CF)^[86]。

泡沫材料作为光催化剂载体, 尽管具有高孔隙率和轻质等优势, 在光催化技术中展现出潜力, 但在耐久性、热稳定性和机械强度方面存在限制, 还需要对其进行不断的设计与创新。

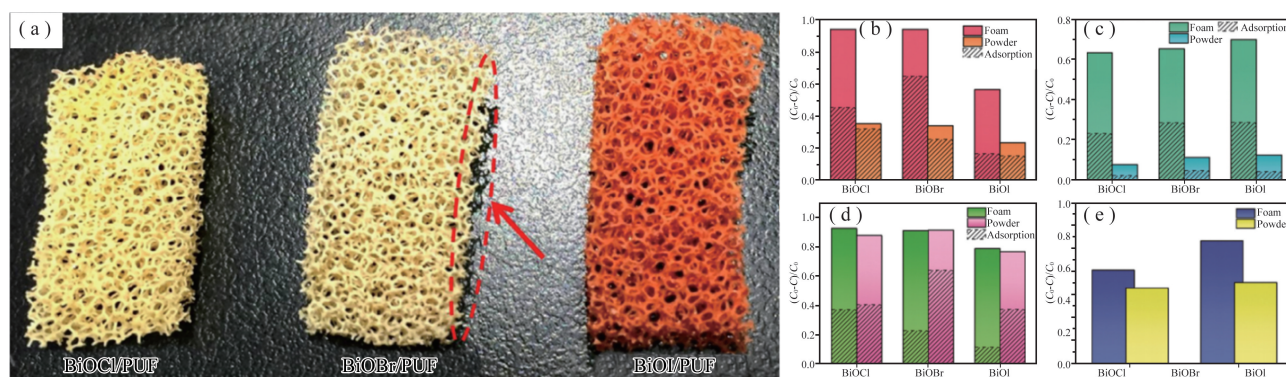


图 8 (a) 3D 多孔 $BiOX/PUF$ 的光学照片; 黑暗条件下的吸附及光催化降解 (b) 甲基橙、(c) 苯酚和 (d) 金霉素以及 (e) 光催化 H_2 产率^[84]

Fig. 8 (a) Optical photos of 3D porous $BiOX/PUF$; Adsorption and photocatalytic degradation of (b) MO, (c) phenol and (d) chloromycin and (e) photocatalytic H_2 yield under dark conditions^[84]

1.3.4 玻璃。玻璃作为光催化剂载体展现出一系列显著的优势, 包括优异的化学稳定性和机械性能、与金属相近的热膨胀系数、高透光率、易加工、低成本和高生物相容性。玻璃的化学稳定性和热稳定性优于泡沫和棉纤维等其他载体材料, 使其在长期运行和维护方面更具优势, 并且可用于更苛刻的反应条件^[87]。此外, 玻璃的透明性更有利于光催化剂对光的吸收。通过涂层技术将预先合成的光催化剂固定在玻璃珠上, 不仅操作简便、成本效益高, 而且还能保持催化剂的原有表面积和形态, 从而充分发挥其催化潜力^[88]。此外, 通

过使用玻璃珠作为载体,可以利用反应器壁和珠子内部的光反射来提升光能的利用效率。因此,经光催化剂涂覆的玻璃珠对乙烯的转化效率高达 97%。

虽然玻璃材料具有诸多优点,但其有限的机械强度和热稳定性促使研究人员探索其他替代材料。玻璃陶瓷不仅继承了玻璃的透明性和易加工性,还具有陶瓷材料的高机械强度和出色的耐热性^[87,89]。这些特性使得玻璃陶瓷能够在要求更高的环境中使用。此外,还可以通过调整材料的成分和加工工艺来优化玻璃陶瓷的孔隙率和表面特性,以适应不同的光催化应用。通过精确控制结晶相的类型和含量,可以调整光催化剂的分散性,进而影响光催化效率。

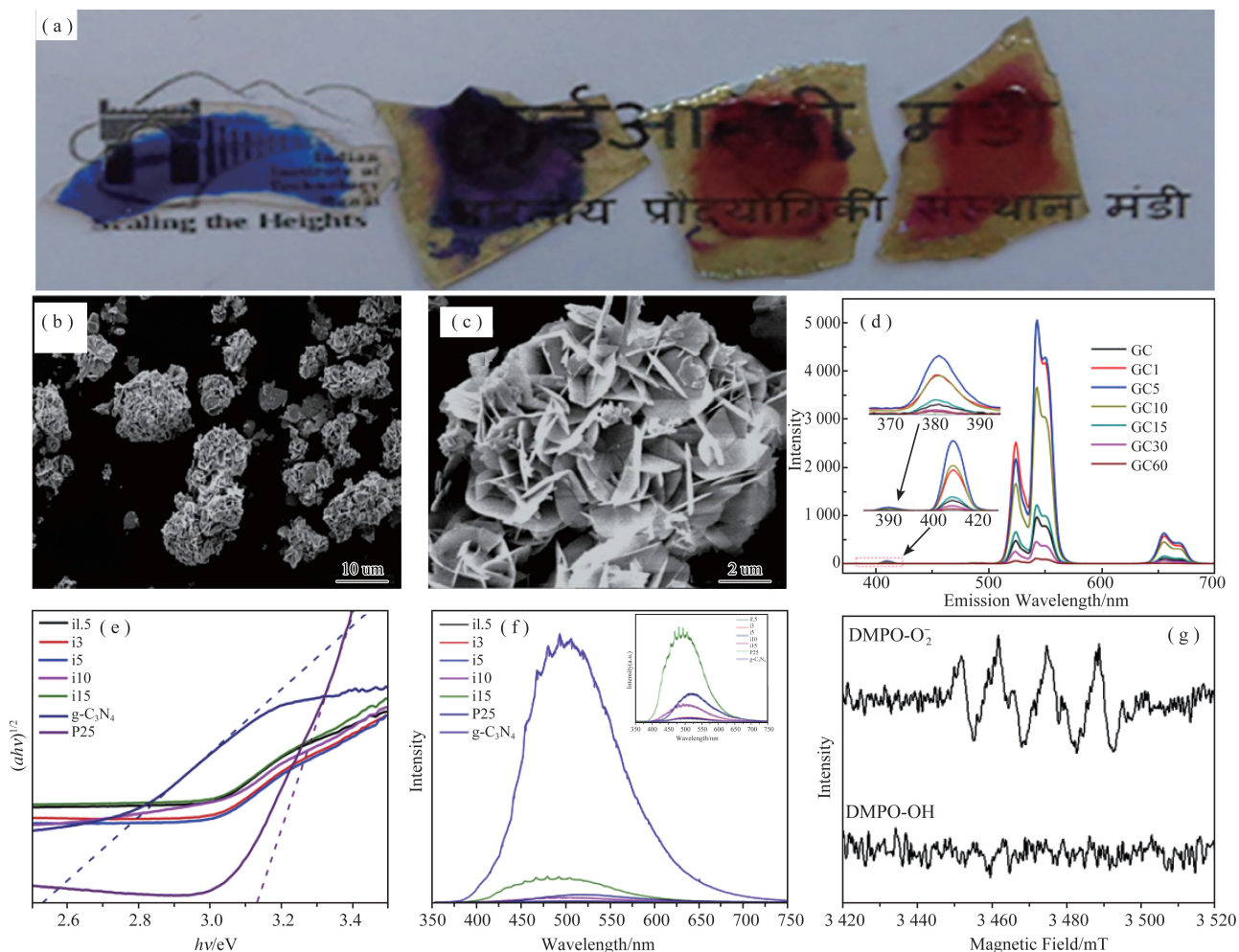


图 9 (a) 玻璃陶瓷光学图像^[92]; (b,c) 经 HCl 蚀刻 15 min GC 的 SEM 图像; (d) 980 nm 激发波长下光催化剂的转换发光图谱^[91]; (e) ix、P25 和 g-C₃N₄ 样品的带隙; (f) PL 光谱; (g) ESR 图谱检测 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[93]

Fig. 9 (a) Optical image of glass ceramics^[92]; SEM images of (b,c) etched by HCl for 15 min GC; (d) Conversion luminescence spectra of photocatalyst at 980 nm excitation wavelength^[91]; (e) Band gap of ix, P25 and g-C₃N₄ samples; (f) PL spectroscopy; (g) ESR spectrum detection $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ ^[93]

为了从块状玻璃陶瓷中获得光催化活性,需要在表面沉淀光催化晶体,然后在热处理过程中得到光催化微晶玻璃。研究人员已经开发了用于光催化的结晶玻璃陶瓷[图 9(a)]。Fu 等在两种磷酸盐玻璃组合物中实现了 TiO₂ 微晶相^[90],结果证明,由于光催化活性 TiO₂(锐钛矿)相的存在,两种组合物都具有良好的紫外光降解 MB 的能力。Li 等通过简便的原位刻蚀技术在自结晶上转换发光玻璃陶瓷(GC)上生长 BiOCl 纳米片^[91]。其 SEM 图像如图 9(b)和 9(c)所示,经 HCl 刻蚀 15 min 的 GC 表面被大量呈垂直排列且紧密交联的纳米片包裹,使反应位点充分暴露,促进光催化反应。此外 GC 能够有效地吸收近红外光(NIR)光子并转换为紫外光(379 nm)、紫光(408 nm)、绿光(523 nm 和 540 nm)以及红光(656 nm)[图 9(d)],这些光都能够用于光催化过程。因此在 NIR 光照射下具有高效光催化效率,90 min 内对诺氟沙星的去除率达到了 66%,

对 MO 的去除率高达 79%。此外,通过再次使用 HCl 刻蚀可以使其再生,并保持高效的光催化活性。

尽管玻璃陶瓷展现出了作为光催化剂载体的潜力,但在实际应用中还需要考虑材料的成本效益、加工难度以及光催化剂的相互作用。未来的研究可进一步探索玻璃陶瓷材料的创新应用,以及它们在光催化技术中的性能优化,以推动其在光催化领域的发展。

1.3.5 沸石。沸石因其高表面积、三维孔道结构、优异的机械性和热稳定性以及丰富的酸/碱位点而受到人们的关注。其多孔晶格不仅可以增加光催化剂的表面积,还有助于其回收。传统的沸石材料是由硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4)构成的多孔结构,属于铝硅酸盐类。在这些结构中,每个 AlO_4 单元会形成一个净负电荷,因此需要阳离子来平衡电荷。这些阳离子与沸石结构的结合相对不稳定,在适宜的条件下,能够与其他阳离子发生交换作用^[94,95]。这种特性使得沸石在许多应用中展现出了独特的功能和优势。因此沸石不仅可以促进光催化剂的分散和光吸收,还有助于提高电荷载流子的分离效率,从而增强整体的光催化性能。例如, Ma 等通过将负载有 Pt 的 TiO_2 封装在沸石的内部,成功构建了一种具有类石榴状结构的光催化剂,展现出优异的光催化活性和生物相容性^[95]。沸石的微孔具有选择性,其允许小分子污染物通过,而阻止直径大于其孔径的分子接近催化剂表面,从而避免了对生态系统的潜在危害。Liu 及其团队通过一种热处理和溶胶-凝胶技术将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 和废弃的沸石结合成功制备出新型光催化剂,展现出对室内甲醛的高效降解能力^[93]。结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收增强以及与 TiO_2 之间形成的异质结,不仅使光催化剂带隙减小,还促进了光生电荷的分离与传输[图 9(e)和 9(f)]。此外,废弃沸石的引入,增强了对气态甲醛的吸附,进一步提升了光催化效率。该复合催化剂在可见光照射下,对甲醛降解速率常数达到了 0.0127 min^{-1} 。如图 9(g)所示,电子自旋共振谱图(ESR)分析表明在可见光照射下复合催化剂表面的 $\cdot\text{O}_2^-$ 是促使甲醛分解的主要活性物种。

沸石在固定化光催化剂的制备方面展现出巨大的应用潜力,特别是在废水和空气有机污染物的光催化降解领域。但关于沸石基光催化剂的研究仍然处于起步阶段,需要持续的研究工作以实现其实际应用。例如沸石的固有化学成分可能导致光催化活性受限。其次,沸石的孔径固定,限制了对大型有机分子的吸附。此外沸石基半导体复合体系对各种有机物质的光催化降解机理和途径尚不明确。

1.3.6 其他载体。除了这些常见载体外还有许多理想的光催化载体。例如,采用仿生涂层技术将商用 TiO_2 涂覆在粘土表面,然后进行碳化形成的一种 TiO_2 /碳-粘土光催化剂,通过沉降就可实现分离^[96]。复合材料的最大吸附容量为 95.4 mg/g ,并且在模拟阳光照射下 30 min 内可去除 99% 的 RhB,经过 5 次循环后对染料去除效率无明显降低。还有研究人员通过铸铁工业所用的铸造砂作为光催化剂载体与 TiCl_4 反应制备新型光催化剂,并与商用 TiO_2 (P25) 进行对比。实验发现在紫外光照射 60 min P25 可降解 93% 的 RhB,而铸造砂负载的光催化剂仅去除了 65%。但在可见光照射下 P25 仅可去除 14% 的 RhB,相较负载型催化剂去除率下降 24%。Novack 等通过拉西环静电连接聚乙烯接枝马来酸酐共聚物膜固定冶金废料氧化铁皮^[97];在紫外光下,该催化剂能够完全去除合成废水和实际废水中的 Cr^{6+} 。Murgolo 等将 TiO_2 薄膜负载在不锈钢上并取得了不错的光催化效果;与 P25 相比,其光催化降解华法林和甲氧苄啶的速度增加了 2 倍,而去除美托洛尔、卡马西平和吉非罗齐的速度快了 1.6 倍^[98]。此外,研究人员致力于将纳米光催化剂 TiO_2 、 ZnO 、 C_3N_4 等掺杂进传统混凝土中,期望在不牺牲力学性能的前提下通过利用太阳光实现污染物降解能力,并对此做出诸多尝试^[99-101]。

综上所述,载体材料在光催化剂的工程化设计中扮演着重要角色,并对其性能优化具有决定性影响。其中结构设计对于提升材料的光催化性能具有至关重要的影响。研究人员已经开发出多种创新结构,以优化光催化剂的比表面积、光吸收能力、电荷传输效率和机械稳定性。例如,层状结构:通过堆叠二维材料或引入其他组分,增加了活性位点,并提供了连续的传输通道。多孔结构:如多孔泡沫和多孔陶瓷,通过增加比表面积和改善传输性能,显著提升光催化剂的接触效率和反应速率。通过静电纺丝技术制备的纤维状结构,利用其高长径比和大比表面积,增强了光催化反应的接触效率和电荷传输。通过溶胶-凝胶法或化学气相沉积等方法制备的薄膜结构,提供了均匀的光吸收和高效的电荷传输路径。微球或球状结构具有规则的几何形状和较高的比表面积,有助于光的散射和提高光催化效率。这些结构设计的共同目标是通过优化光吸收、增强

电荷分离和传输、以及改善与反应物的接触,从而提高光催化剂的整体光催化效率和应用潜力。此外,未来的研究需深入探索载体与光催化剂活性组分间的相互作用机制,以及如何通过载体的表面改性、结构调控和功能化策略来进一步提升光催化剂的整体性能。通过这些综合性研究,预期能够开发出性能更卓越、稳定性更高且更具成本效益的光催化剂体系,以应对日益严峻的环境净化和能源转换挑战。

2 成型光催化剂的应用

近年来,随着人们对于成型光催化剂的深入研究,其光催化应用逐渐增多。相对于粉体光催化剂而言,经过成型制备后的光催化剂呈现出更高的稳定性和可回收利用性,显著提升了其在环境治理和水处理等方面的应用潜力。其中一部分凝胶、膜以及载体具有独特的光电特性,不仅可以增强光催化材料对可见光的吸收,还可以加速光生载流子的迁移,从而促进光催化反应的进行^[91,102,103]。因此被广泛应用于析氢、CO₂ 还原、污染物降解等光催化领域。

2.1 析氢

光催化水分解是一种绿色、可再生的氢(H₂)生产技术,具有广阔的应用前景。光催化剂在水中吸收光能,产生电子-空穴对,催化水分子发生氧化还原反应,从而释放出 H₂^[104]。通过选择合适的催化剂成型方法,可以制备出具有高效析氢性能的光催化剂。这些成型后的光催化剂在水分解中表现出良好的稳定性和催化活性,为可持续能源生产提供了重要技术支持。例如,通过自下而上组装法构建了氯氧化铋(BiOCl)二维层状膜(BN),其析氢性能是颗粒状 BiOCl(BM)的 2.5 倍,并具有优异的循环性能[图 10(a)和 10(b)]^[105]。如图 10(c)所示,主要是由于二维层状膜提供了理想的水传输纳米通道尺寸(3.13 nm),并且减少了通道内水分子的氢键数量,从而提高界面反应速率和光催化效率。Zhao 等通过将 Ag 引入聚酰亚胺(PI)的酰亚胺环和凝胶中,减弱平面氢键,提高电荷转移效率,并且形成局域表面等离子体共振效应,促进光电子-空穴分离^[106]。这使得 PI/Ag-1 气凝胶的平均产氢速率高达 166.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是 PI 气凝胶的 8 倍。Kwon 等利用微波辅助一锅法合成用钯(Pd)离子和 Pd 金属纳米粒子改性的 TiO₂^[107]。纳米粒子气凝胶在可见光下光激发电荷产生和分离效率得到显著提高,可以在甲醇氧化过程中产生 H₂,产率高达 117.5 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

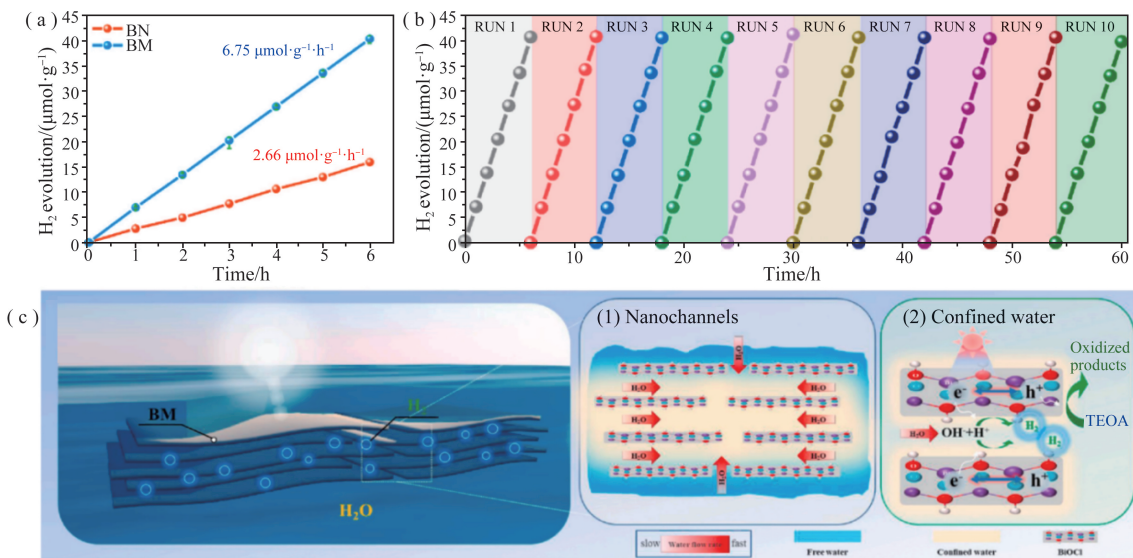


图 10 (a) BN 和 BM 上的光催化析氢; (b) 相同条件下 BM 的循环测试; (c) 光催化析氢增强机制的示意图^[105]

Fig. 10 (a) Photocatalytic hydrogen evolution on BN and BM; (b) Cyclic testing of BM under the same conditions;

(c) Schematic diagram of the enhancement mechanism of photocatalytic hydrogen evolution^[105]

因此,成型光催化剂析氢技术在解决可持续能源生产方面具有潜力,但同时也面临着一些挑战,包括光催化剂活性和稳定性、电子-空穴对分离效率、光吸收范围拓展等。未来的工作应该着重于解决这些问题,聚焦于新型成型材料的探索,成型制备技术的开发,以推动凝胶光催化析氢技术的实际应用。

2.2 CO₂ 还原

光催化 CO₂ 还原是将 CO₂ 转化为高附加值化学品或燃料的重要途径,具有减少温室气体排放和利用碳资源的潜力^[108]。将光催化剂负载在碳纳米管和金属氧化物等固体载体上,可以增加催化剂的稳定性和选择性,提高其在 CO₂ 还原反应中的催化效率。成型后的光催化剂在 CO₂ 还原反应中展现出了良好的催化活性和选择性,为实现 CO₂ 资源化利用提供了重要技术支持。

在众多光催化剂中,非贵金属气凝胶因其原料丰富、成本低廉而备受关注。然而,非贵金属气凝胶的电荷分离效率低、活性不足,限制了其在光催化领域的应用。为了克服这一挑战,近期的研究着眼于非贵金属气凝胶电子结构的调控,并提出了一种简单有效的解决方案,即通过简单的还原氧化法制备掺氧和镍的气凝胶^[109]。这一策略有效地优化了非贵金属气凝胶的电子结构,富电子镍的引入显著提高了气凝胶的导电性,增强了其光催化活性。优化后的气凝胶在光催化 CO₂ 还原方面表现出色,其 CO 产量达到了 39.30 μmol/mg,选择性高达 94.4%,同时具有优异的循环性能[图 11(a)和 11(b)]。除了优化电子结构外,光催化剂的设计同样重要。一种由多孔聚醚砜-TiO₂ 作为光催化层和无孔聚醚砜嵌段酰胺薄层组成的两层光催化膜被用来同时实现 CO₂ 的分离和转化^[110]。这种光催化膜取代了单一的操作单元,提高了使用浆料光催化系统的 CO₂ 转化效率。通过对光催化膜的性能评估发现,添加了 TiO₂ 的支撑层可以略微提高纳米复合膜的分离性能。紫外光照射下,TiO₂ 含量增加导致光催化膜的紫外辐射吸收增加。光催化膜在水存在下的甲醇产率高达 697 μmol/(g·h)。Hu 等通过在 Janus 膜上修饰胺基功能化氧化石墨烯抑制电子空穴复合,增加电子与 CO₂ 的接触,从而调节 CO₂ 的分离与转化^[111]。结果表明,用石墨烯改性后 Janus 膜的 CH₄ 产率进一步提高(由 8.9 mg/L 提升至 11.1 mg/L)。

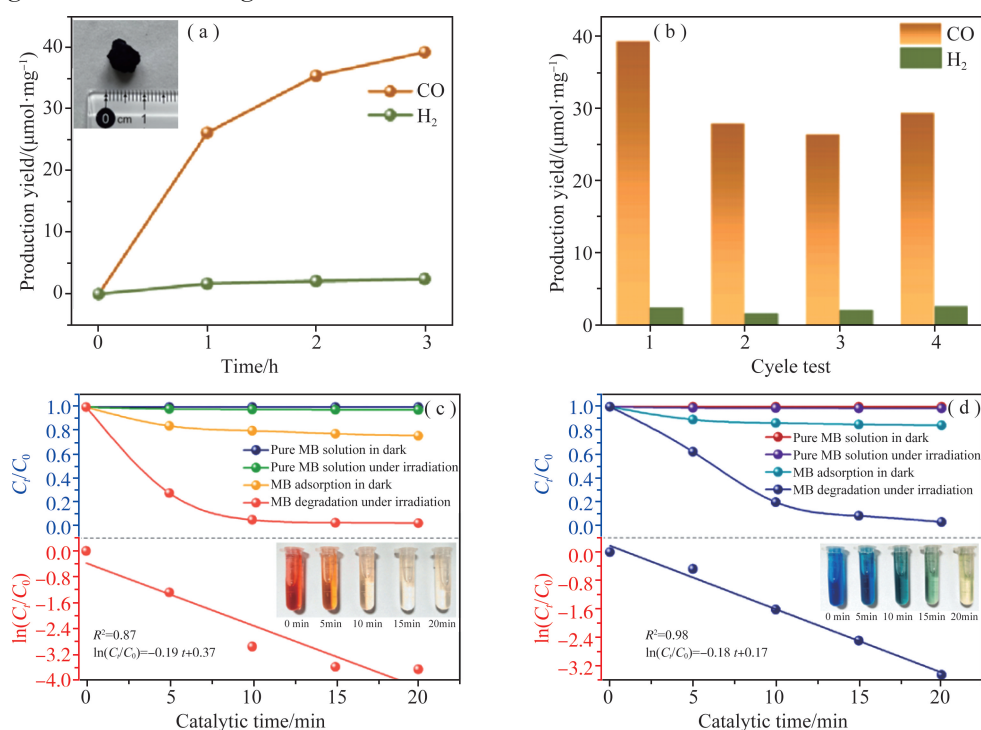


图 11 (a) Ni@NiO-2 上 CO 和 H₂ 的产量随反应时间变化,插图:Ni@NiO-2 气凝胶光学照片;
(b) Ni@NiO-2 的稳定性测试^[109]; (c) MO, (d) MB 降解的浓度变化和动力学^[82]

Fig. 11 (a) The variation of CO and H₂ yields with reaction time at Ni@NiO-2 illustrated by Ni@NiO-2 aerogel optical photograph; (b) stability test at Ni@NiO-2^[109]; Concentration changes and kinetics of (c) MO and (d) MB degradation^[82]

虽然成型材料在光催化 CO₂ 还原领域具有独特优势,但同时面临着一些限制。成型材料的光学特性和光电子传输效率不高,由于材料厚度和光透过率的影响,限制了光能吸收和电子传输的效率。此外,成型材料与活性位点的接触程度和表面积也会影响光催化反应的速度和选择性。因此,需要进一步研究和优化成型材料的结构设计、光学性能以及稳定性,以提高其在光催化 CO₂ 还原中的效率和可持续性。

2.3 污染物去除

光催化剂经成型制备后在去除污染物方面具有巨大的应用潜力。光催化剂在光照条件下产生的活性自由基,可以将有机污染物、重金属离子等有害物质高效降解或转化为无害产物。近期的研究进展表明,通过特定的成型技术,可以显著提升光催化剂在污染物去除方面的性能。例如,通过静电纺丝将 TiO_2 纳米颗粒和还原氧化石墨烯(rGO)固定在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维上,制备出稳定的光催化复合膜^[112]。在光催化降解磺胺甲噁唑和恩诺沙星时,表现出更好的光催化效果。Sui 等开发了一种新型疏水/亲油性十八胺-二硫化钼涂层聚氨酯基海绵,不仅对有机溶剂和油类物质表现出优异的吸附能力,而且还可以高效降解染料,在 20 min 内可降解 96.8% 的 MB 和 97.39% 的 MO[图 11(c)和 11(d)]^[82]。此外玻璃陶瓷也被用作药物的降解,经淬火和热处理后的 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃可在 100 min 内去除 75% 以上的 17β -雌二醇^[113]。Chen 等将层状硅酸盐雷氏体和多壁碳纳米管引入 TiO_2 壳聚糖凝胶中,有效增强了其机械强度以及对 RhB 的降解能力^[114]。

在光催化污染物去除应用中,成型技术起着重要作用。通过静电纺丝等方法,可以有效整合不同材料的优势,制备出具有高活性和高稳定性的复合光催化剂,增强了对有机污染物的降解能力。但目前仍存在许多挑战,如提高光吸收范围、增强电荷分离效率、以及实现成本效益和规模化生产等。随着研究的深入,光催化剂有望在未来的环境治理和能源转换领域发挥更加重要的作用。

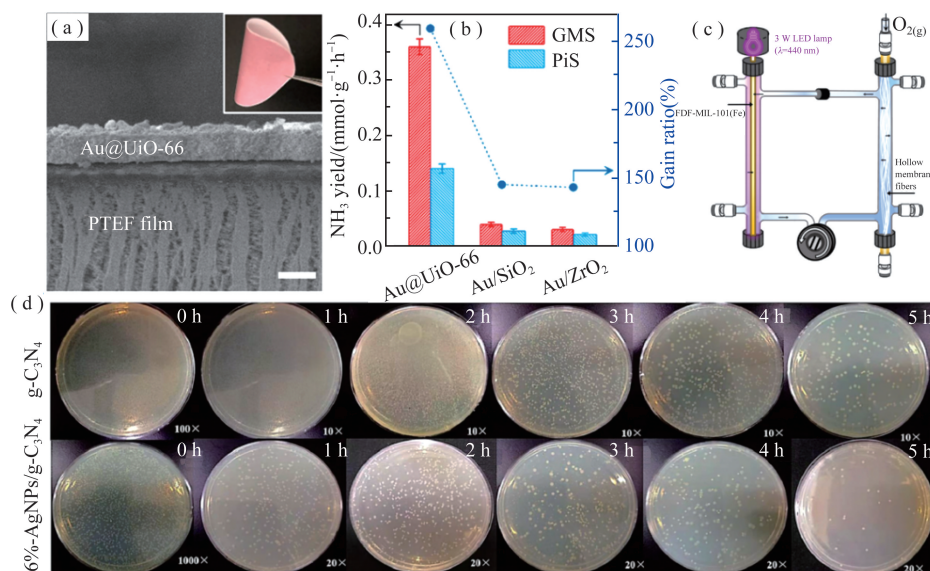


图 12 (a) Au@UiO-66/PTFE 膜的横截面 SEM 图像,插图:柔性 Au@UiO-66/PTFE 膜的数码照片; (b) 粉末催化剂和膜催化剂的氨产量^[115]; (c) 双纤维系统中光催化 H_2O_2 生成的示意图^[117]; (d) 琼脂平板上生长的细菌菌落的光学图像^[118]

Fig. 12 (a) SEM image of cross section of Au@UiO-66/PTFE film, Illustration is the digital photo of flexible Au@UiO-66/PTFE film; (b) Ammonia production of powder catalysts and membrane catalysts^[115]; (c) Schematic diagram of photocatalytic H_2O_2 generation in a two-fiber system^[117]; (d) Optical images of bacterial colonies growing on an AGAR plate^[118]

2.4 其他应用

除了上述研究外,还有许多其他领域的光催化应用。如图 12(a)所示,Chen 等将金纳米颗粒(AuNP)分散在 MOF 膜中,充当了光催化活性位点^[115]。Au@MOF 膜结构保证了 AuNPs 的分散性和稳定性,促进了 N_2 分子和质子的传质。此外,在可见光照射下,AuNPs 产生的热电子直接注入到吸附在 Au 表面的 N_2 分子中,进一步激活这些分子。通过利用局域表面等离子体共振效应,实现了 N_2 的活化。实验结果显示,在可见光下实现了高达 $18.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的氨析出速率[图 12(b)]。光催化 H_2O_2 生产是一种新兴的替代工艺,Chi 等人制备出新型聚酰亚胺气凝胶,在模拟太阳光的照射下每小时合成 H_2O_2 浓度可达 2.85 mmol/L ,12 h 可累积 H_2O_2 浓度为 14.34 mmol/L ^[116]。经过 12 次长达 144 h 的循环实验,材料表现出优异的稳定性。基于 PI-BD-TPB 优异的光催化性能,在江南大学室外环境下,进行了纯水和阳光下

H_2O_2 光合成, H_2O_2 合成能力达 34.3 mmol/m^2 , 显示出实用价值和潜力。虽然研究人员开发了许多高效光催化 H_2O_2 生产的材料,但在反应器设计方面缺乏支持新材料的突破。Wang 等集成了可见光发光二极管光纤和 O_2 输送中空纤维膜[图 12(c)], 实现了低能耗、外加化学品条件下的光催化生产 H_2O_2 [117]。在纯水中的 H_2O_2 生产速率高达 $290 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 比使用光催化浆料的最佳值高出 60 倍。此外, Pan 等开发了一种新型 Ag NPs/g- C_3N_4 /PVA 水凝胶, 在光照条件下凝胶产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对大肠杆菌有着优异的抗菌效果[图 12(d)] [118]。最近, Longo 等通过强静电吸附 Pd 超细簇/单原子分散在将 TiO_2 膜上, C_2 产物的产率最高为 $939 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 其中乙烷的选择性接近 95% [119]。Najma 等通过水热法在多孔阳极氧化铝上原位生长 ZnO 纳米片, 得到 ZnO/AAO 光催化膜 [120]。研究表明, 所制备的 ZnO/AAO 复合膜因其较大的催化表面积和固有的孔隙结构, 能够增强 O_2 和 Zn^{2+} 在消毒过程中的传递和扩散, 从而显著提升对污染水体的光催化净化能力。

综上所述, 成型光催化剂正以其独特的优势在多个领域展现出其应用的广泛性和深远性。随着新材料的不断涌现和反应器设计的创新, 我们有理由相信, 光催化技术将在环境净化、能源转换、化学合成以及抗菌消毒等多个领域发挥更加重要的作用。未来, 通过跨学科的合作和技术创新, 光催化技术有望解决更多全球性挑战, 为实现可持续发展目标做出贡献。

3 结论与展望

本文综述了易回收型光催化剂的制备、应用现状以及所面临的挑战。通过精心设计和控制催化剂的形状和结构, 通过不同成型制备技术可显著提高光催化剂的光吸收、电子-空穴对分离、电荷迁移、减小带隙、阻抗等性能, 进而增强了光催化反应的活性和效率。因此光催化成型技术光催化在环境治理、清洁能源生产和化工合成等多个领域展现出巨大的应用潜力。尽管光催化剂成型制备技术已经取得了显著的进展, 为光催化技术的广泛应用奠定了坚实基础, 但在其未来发展中, 仍有一系列关键问题亟待解决。(1) 对于光催化剂成型制备的研究基本集中在凝胶和膜上, 对于其他载体的研究还比较缺乏, 不足以说明成型光催化剂的重要作用。(2) 对于光催化的其他领域(如燃料的脱硫脱硝、有机合成等)相关研究较少, 因此成型催化剂在光催化应用领域仍需进一步探索。(3) 制备成本的降低是光催化剂成型制备技术实现大规模商业化应用的关键所在, 而成型光催化剂的制备过程往往涉及复杂工艺和昂贵原料, 导致成本较高。光催化剂与反应器及光源之间的适配性对于提升光催化效率、降低成本至关重要。(4) 在实际应用中光催化剂需要保持长时间的高效催化性能, 并抵御各种环境因素的干扰。

易回收型催化剂的发展方向需要明确和具体化, 以指导未来的研究工作, 以下是几个可能的发展方向。(1) 结构优化: 进一步研究和开发新型结构设计, 以提高光催化剂的比表面积、孔隙率和光吸收能力, 从而增强其与反应物的接触效率和光催化活性。(2) 组成调控: 探索不同材料组成和掺杂策略, 以调节光催化剂的电子结构和带隙, 实现对可见光或全光谱光的吸收, 提高光催化效率。(3) 稳定性和循环性: 研究提高成型催化剂的化学和物理稳定性, 确保其在长期应用中的循环性和耐用性。(4) 规模化生产: 开发经济高效的规模化生产方法, 降低成型催化剂的成本, 推动其商业化应用。(5) 环境适应性: 研究催化剂在不同环境条件下的性能, 如耐酸、碱、盐和有机溶剂等, 以适应各种实际应用场景。(6) 智能响应性: 开发能够响应环境变化(如 pH、温度、光强度等)的智能催化剂, 实现对光催化过程的动态调控。(7) 集成系统开发: 构建集成的光催化系统, 将催化剂、反应器和光源优化组合, 提高整体的光催化效率和实用性。(8) 多功能集成: 研究将光催化与其他技术(如吸附、生物降解、电催化等)结合的多功能集成系统, 实现污染物的全面处理。(9) 机理研究: 深入研究成型催化剂的光催化机理, 包括电子-空穴对的产生、分离和转移过程, 为设计更高效的催化剂提供理论基础。(10) 环境和能源应用: 探索成型催化剂在环境治理(如污染物降解、水质净化)和能源转换(如氢气产生、 CO_2 还原)中的应用潜力及其在应用过程中的生物毒性探究。(11) 机器学习和模拟: 利用机器学习和计算模拟方法预测和优化成型催化剂的性能, 加速新材料的开发。

最终, 这些研究将推动光催化技术从实验室规模向工业应用的转变, 实现环境净化和能源转换的可持续解决方案。通过跨学科的合作和创新, 光催化技术有望在未来的环境和能源领域扮演更加重要的角色。

参 考 文 献

- [1] MIKULČIČH, WANG X, DUIČN, et al. Environmental problems arising from the sustainable development of energy, water and environment system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 259: 109666.
- [2] ZANGO Z U, KHOO K S, GARBA A, et al. A review on superior advanced oxidation and photocatalytic degradation techniques for perfluorooctanoic acid (PFOA) elimination from wastewater[J]. *Environmental Research*, 2023, 221: 115326.
- [3] DERBALAH A, SAKUGAWA H. Sulfate radical-based advanced oxidation technology to remove pesticides from water a review of the most recent technologies[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2024, 18(1): 11.
- [4] METZ J, ZUO P, WANG B, et al. Perfluorooctanoic acid degradation by UV/chlorine[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(8): 673-679.
- [5] AI T, YAO S, YU Y, et al. Transformation process and phytotoxicity of sulfamethoxazole and N4-acetyl-sulfamethoxazole in rice[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 918: 170857.
- [6] CHENG M, XIAO C, XIE Y. Photocatalytic nitrogen fixation: the role of defects in photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(34): 19616-19633.
- [7] YANG L, FAN D, LI Z, et al. A review on the bioinspired photocatalysts and photocatalytic systems[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(5): 2100477.
- [8] MA D, ZHAI S, WANG Y, et al. TiO_2 photocatalysis for transfer hydrogenation[J]. *Molecules*, 2019, 24(2): 330.
- [9] DING N, ZHANG L, HASHIMOTO M, et al. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous carbon/ C_3N_4 composite photocatalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 474-479.
- [10] CHEN S, JIANG Y, LIN H. Easy synthesis of BiVO_4 for photocatalytic overall water splitting[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(15): 8927-8933.
- [11] HUANG W, CHAI M, LIN R, et al. Mechanism comprehension and design of MOF catalysts for photocatalytic ammonia production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(36): 14130-14143.
- [12] CHEN L, HANG J, CHEN B, et al. Photocatalytic uranium removal from basic effluent by porphyrin-Ni COF as the photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140378.
- [13] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 36-45.
- [14] 于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 等. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ S型异质结的构筑及其光解水产氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 52-61.
- [15] DENG H, HUI Y, ZHANG C, et al. MXene-derived quantum dots based photocatalysts: synthesis, application, prospects, and challenges[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(6): 109078.
- [16] WANG L, ZHAO J, LIU H, et al. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 590-602.
- [17] ZHAO Y, SHU Y, LINGHU X, et al. Modification engineering of TiO_2 -based nanoheterojunction photocatalysts[J]. *Chemosphere*, 2024, 346: 140595.
- [18] 龙腾文, 王智皓, 何颖超, 等. 光催化燃料电池中污染物净化与重金属还原的协同作用[J]. *聊城大学学报:自然科学版*, 2023, 36(6): 48-56.
- [19] LIAO W, ZHAO M, RONG H, et al. Photocatalyst immobilized by hydrogel, efficient degradation and self regeneration: a review[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 150: 106929.
- [20] KOE W S, LEE J W, CHONG W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(3): 2522-2565.
- [21] MALEKI H, HÜSING N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 530-555.
- [22] WAN W, ZHANG R, MA M, et al. Monolithic aerogel photocatalysts: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 754-775.
- [23] KEUM Y, KIM B, BYUN A, et al. Synthesis and photocatalytic properties of titanium-porphyrinic aerogels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(48): 21591-21596.
- [24] HUERTAS R M, FRAGA M C, CRESPO J G, et al. Sol-gel membrane modification for enhanced photocatalytic activity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 180: 69-81.
- [25] WANG X, LI S, CHEN P, et al. Photocatalytic and antifouling properties of TiO_2 -based photocatalytic membranes[J]. *Materials Today*

- Chemistry, 2022, 23: 100650.
- [26] WANG Y, CHEN J, LEI X, et al. Preparation of microporous zeolites $\text{TiO}_2/\text{SSZ-13}$ composite photocatalyst and its photocatalytic reactivity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 250: 9-17.
- [27] YANG Y, WANG R, HAN Z, et al. Industrially scalable and refreshable photocatalytic foam[J]. Advanced Sustainable Systems, 2023, 7(6): 2300041.
- [28] LI S, DONG S, XU W, et al. Antibacterial hydrogels[J]. Advanced Science, 2018, 5(5): 1700527.
- [29] LAQUERBE S, ES SAYED J, LORTHIOIR C, et al. Supramolecular crosslinked hydrogels: similarities and differences with chemically crosslinked hydrogels[J]. Macromolecules, 2023, 56(18): 7406-7418.
- [30] HASANPOUR M, HATAMI M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: review study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 309: 113094.
- [31] LONG S, WANG H, HE K, et al. 3D graphene aerogel based photocatalysts: synthesized, properties, and applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 594: 124666.
- [32] TONG Z, YANG D, SHI J, et al. Three-dimensional porous aerogel constructed by $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and graphene oxide nanosheets with excellent visible-light photocatalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(46): 25693-25701.
- [33] LIU Q, SHEN J, YANG X, et al. 3D reduced graphene oxide aerogel-mediated Z-scheme photocatalytic system for highly efficient solar-driven water oxidation and removal of antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 562-573.
- [34] YANG W, TANG S, WEI Z, et al. Separate-free BiPO_4 /graphene aerogel with 3D network structure for efficient photocatalytic mineralization by adsorption enrichment and photocatalytic degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 129720.
- [35] DINIAKHMETOVA D R, FRIZEN A K, YUMAGULOVA R K, et al. Simulation of potentially possible reactions at the initial stages of free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of fullerene C_{60} [J]. Polymer Science, Series B, 2018, 60(3): 414-420.
- [36] ZHU L, ZHANG X, RAN L, et al. Tri-modified ferric alginate gel with high regenerative properties catalysts for efficient degradation of Rhodamine B[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 322: 121309.
- [37] HAO D, HUANG Q, WEI W, et al. A reusable, separation-free and biodegradable calcium alginate/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ microsphere for sustainable photocatalytic wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 314: 128033.
- [38] HOSOYA N, NISHIGUCHI K, SAITO H, et al. Chemically cross-linked gel storage for fuel to realize evaporation suppression[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136506.
- [39] NORISUYE T, MASUI N, KIDA Y, et al. Small angle neutron scattering studies on structural inhomogeneities in polymer gels: irradiation cross-linked gels vs chemically cross-linked gels[J]. Polymer, 2002, 43(19): 5289-5297.
- [40] WANG C, JIANG S, WU C. Application of the temperature-ramped holographic relaxation spectroscopy in the investigation of physically cross-linked gels[J]. Macromolecules, 2001, 34(19): 6737-6741.
- [41] NERES SANTOS A M, DUARTE MOREIRA A P, PILER CARVALHO C W, et al. Physically cross-linked gels of PVA with natural polymers as matrices for manuka honey release in wound-care applications[J]. Materials, 2019, 12(4): 559.
- [42] MEI X, GAO H, DING Y, et al. Coupling of (methane+air)-membrane biofilms and air-membrane biofilms: treatment of p-nitroaniline wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 435: 128946.
- [43] ARRATIBEL A, MEDRANO J A, MELENDEZ J, et al. Attrition-resistant membranes for fluidized-bed membrane reactors: double-skin membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 419-426.
- [44] EYKENS L, De SITTER K, DOTREMONT C, et al. Membrane synthesis for membrane distillation: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 182: 36-51.
- [45] PENG L E, YANG Z, LONG L, et al. A critical review on porous substrates of TFC polyamide membranes: mechanisms, membrane performances, and future perspectives[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 641: 119871.
- [46] GUO Q, HUANG Y, XU M, et al. PTFE porous membrane technology: a comprehensive review[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 664: 121115.
- [47] TYONA M D. A theoretical study on spin coating technique[J]. Advances in Materials Research, 2013, 2(4): 195-208.
- [48] ZERIBI F, ATTAFF A, DERBALI A, et al. Dependence of the physical properties of titanium dioxide (TiO_2) thin films grown by sol-gel (spin-coating) process on thickness[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, 11(2): 23003.
- [49] PELLEGRINO A L, LO PRESTI F, MALANDRINO G. A molecular route to fluoro-perovskite materials: synthesis of CsCaF_3 films through a sol-gel/spin-coating process[J]. Discover Materials, 2022, 2(1): 1-8.
- [50] BENREZGUA E, DEGHFEL B, ZOUKEL A, et al. Synthesis and properties of copper doped zinc oxide thin films by sol-gel, spin coating and dipping: a characterization review[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1267: 133639.
- [51] YAGO PEREIRA BATISTA C, ROMAGUERA BARCELAY Y, et al. Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of

- sol-gel spin-coated $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156374.
- [52] ZHOU Z, ZHOU S, CHENG X, et al. Ultrathin polyamide membranes enabled by spin-coating assisted interfacial polymerization for high-flux nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120648.
- [53] VIMALA K, MOHAN Y M, SIVUDU K S, et al. Fabrication of porous chitosan films impregnated with silver nanoparticles: a facile approach for superior antibacterial application[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 76(1): 248-258.
- [54] LIANGDY A, LEE W J, TONANON P, et al. Unravelling the synergism of catalytic oxidation and filtration in Co-Mn-oxide impregnated ceramic membrane for intensified degradation of recalcitrant micropollutant with peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140075.
- [55] ALOSAIMI E H, HASSAN H M A, ALSOHAIMI I H, et al. Fabrication of sulfonated polyethersulfone ultrafiltration membranes with an excellent antifouling performance by impregnating with polysulfopropyl acrylate coated ZnO nanoparticles[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 25: 102210.
- [56] HOSSEINI RAVANDI S A, SADRJAHANI M, VALIPOURI A, et al. Recently developed electrospinning methods: a review[J]. *Textile Research Journal*, 2022, 92(23-24): 5130-5145.
- [57] AL-DHAHEBI A M, LING J, KRISHNAN S G, et al. Electrospinning research and products: the road and the way forward[J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(1): 11319.
- [58] KIM M S, SON J, LEE H, et al. Highly porous 3D nanofibrous scaffolds processed with an electrospinning/laser process[J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(1): 1-7.
- [59] XU Y, ZHU Y, HAN F, et al. 3D Si/C fiber paper electrodes fabricated using a combined electrospray/electrospinning technique for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(1): 1400753.
- [60] NIU L, ZHANG B, SUN J, et al. Fabrication of photocatalytic PAN nanofiber membrane loading with TiO_2 @RGO by electro-spinning & electro-spraying[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 266: 111046.
- [61] LIANG F, YANG J, ZHAO Y, et al. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(87): 36926-36952.
- [62] KIM K, PARK J, KIM H, et al. Solid-phase photocatalysts: physical vapor deposition of Au nanoislands on porous TiO_2 films for millimolar H_2O_2 production within a few minutes[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 9206-9211.
- [63] SABZI M, MOUSAVI ANIJ DAN S H, SHAMSODIN M, et al. A review on sustainable manufacturing of ceramic-based thin films by chemical vapor deposition (CVD): reactions kinetics and the deposition mechanisms. *Coatings*, 2023, 13(1): 188.
- [64] RIFFAT M, ALI H, QAYYUM H A, et al. Enhanced solar-driven water splitting by ZnO/CdTe heterostructure thin films-based photocatalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(58): 22069-22078.
- [65] TAO S, WEN Q, JAEGERMANN W, et al. Formation of highly active $\text{NiO}(\text{OH})$ thin films from electrochemically deposited $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by a simple thermal treatment at a moderate temperature: a combined electrochemical and surface science investigation[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1508-1519.
- [66] MANDAL P, SHOW B, AHMED S T, et al. Visible-light active electrochemically deposited tin selenide thin films: synthesis, characterization and photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(6): 4708-4718.
- [67] AI W, XIONG S. Structural and optical properties of Nb_2O_5 films prepared by dual ion assisted deposition[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 150: 107850.
- [68] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1): 138-146.
- [69] PARK K, SUN P, KANG E H, et al. Photocatalytic anti-biofouling performance of nanoporous ceramic membranes treated by atomic layer deposited ZnO[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118935.
- [70] SINGH G, SHARMA M, VAISH R. Emerging trends in glass-ceramic photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126971.
- [71] ZHENG D, YANG L, CHEN W, et al. Coating polymeric carbon nitride on conductive carbon cloth to promote charge separation for photocatalytic water splitting[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(18): 3821-3824.
- [72] HURTADO L, MOHAN A, ULMER U, et al. Solar CO_2 hydrogenation by photocatalytic foams[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134864.
- [73] ALI A, GUL A, AMBREEN S, et al. Effective photocatalysis of direct dyes under sunlight by silver, iron, and zinc nanoparticles doped on cotton[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 5915-5919.
- [74] ABID M, BOUATTOUR S, FERRARIA A M, et al. Facile functionalization of cotton with nanostructured silver/titania for visible-light plasmonic photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507: 83-94.
- [75] ZHANG P, YIN L, YANG X, et al. Cotton-derived 3D carbon fiber aerogel to in situ support Bi_2O_3 nanoparticles as a separation-free

- photocatalyst for antibiotic removal[J]. *Carbon*, 2023, 201: 110-119.
- [76] DING K, WANG W, YU D, et al. Facile formation of flexible Ag/AgCl/polydopamine/cotton fabric composite photocatalysts as an efficient visible-light photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 454: 101-111.
- [77] YE Y, YANG P, DENG Y, et al. Non-woven cotton fabric based intimately coupling of photocatalysis and biodegradation system for efficient removal of Cu(II) complex in water[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6): 3127-3132.
- [78] SHI J, ZHANG L, XIAO P, et al. Biodegradable PLA nonwoven fabric with controllable wettability for efficient water purification and photocatalysis degradation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 2445-2452.
- [79] COLMENARES J C, KUNA E, JAKUBIAK S, et al. Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: promising hybrid photocatalyst for water purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170-171: 273-282.
- [80] SHEN X, ZHANG T, XU P, et al. Growth of C₃N₄ nanosheets on carbon-fiber cloth as flexible and macroscale filter-membrane-shaped photocatalyst for degrading the flowing wastewater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 425-431.
- [81] YU W, ZHANG J, XIONG Y, et al. Construction of UiO-66-NH₂/BiOBr heterojunctions on carbon fiber cloth as macroscale photocatalyst for purifying antibiotics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 415: 137603.
- [82] SUI S, QUAN H, YANG X, et al. Multifunctional modified polyurethane sponge for recovery of oil spills and photocatalytic degradation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 271: 111176.
- [83] LI X R, LI Y Y, HUANG Y X, et al. Organic sponge photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(13): 2865-3166.
- [84] WANG S, ZHANG Y, ZHANG T, et al. Readily attainable spongy foam photocatalyst for promising practical photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 208: 75-81.
- [85] YI X, GAO Y, WANG C, et al. Photocatalytic Cr(VI) reduction over MIL-88A(Fe) on polyurethane sponge: from batch to continuous-flow operation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(7): 108029.
- [86] WANG C, SHI Z, PENG L, et al. Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 7: 116-124.
- [87] LI P, LU Y, DUAN Y, et al. Potential application of perovskite glass material in photocatalysis field[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2021, 125(4): 2382-2392.
- [88] VERBRUGGEN S W, RIBBENS S, TYTGAT T, et al. The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: case study of a commercial and a synthesised photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 318-325.
- [89] GAO S, WU Y, JIA D, et al. Preparation of the up-conversion glass-ceramics and its synergistic effect on the photocatalytic degradation of photocatalyst[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(17): 28283-28296.
- [90] FU J. Photocatalytic properties of glass ceramics containing anatase-type TiO₂[J]. *Materials Letters*, 2012, 68: 419-422.
- [91] LI G, HUANG S, YUAN H, et al. Efficient and regenerative near-infrared glass-ceramic photocatalyst fabricated by a facile in-situ etching method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124877.
- [92] SINGH G, KUMAR S, SHARMA S K, et al. Antibacterial and photocatalytic active transparent TiO₂ crystallized CaO-BaO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-ZnO glass nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(6): 3378-3390.
- [93] LIU S, LIN W. A simple method to prepare g-C₃N₄-TiO₂/waste zeolites as visible-light-responsive photocatalytic coatings for degradation of indoor formaldehyde[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 468-476.
- [94] YU H, CUI T, LIU Z. Photocatalytic activity of different morphology BiPO₄ supported on zeolite[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(4): 621-626.
- [95] MA R, WANG L, WANG S, et al. Eco-friendly photocatalysts achieved by zeolite fixing[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 212: 193-200.
- [96] HUANG S, LU X, LI Z, et al. A biomimetic approach towards the synthesis of TiO₂/carbon-clay as a highly recoverable photocatalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 351: 131-138.
- [97] NOVACK A M, COSTA T C, HACKBARTH F V, et al. Industrial steel waste recovery pathway: production of innovative supported catalyst and its application on hexavalent chromium reduction studies[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134216.
- [98] MURGOLO S, YARGEAU V, GERBASI R, et al. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 103-111.
- [99] ZHOU Y, ELCHALAKANI M, LIU H, et al. Photocatalytic concrete for degrading organic dyes in water[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(26): 39027-39040.
- [100] YANG L, HAKKI A, WANG F, et al. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: the effect of photocatalyst placement[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 200-208.
- [101] MACPHEE D E, FOLLI A. Photocatalytic concretes-the interface between photocatalysis and cement chemistry[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 85: 48-54.

- [102]LI M, SUN J, CHEN G, et al. Construction double electric field of sulphur vacancies as medium ZnS/Bi₂S₃-PVDF self-supported recoverable piezoelectric film photocatalyst for enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120792.
- [103]ZAREI S, HASHEMINIASARI M, MASOUDPANAH S M, et al. Photocatalytic properties of ZnO/SnO₂ nanocomposite films; role of morphology[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17: 2305-2312.
- [104]PAN J, SHEN S, ZHOU W, et al. Recent progress in photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 36(3): 1905068.
- [105]ZHOU W, WU Y, HUANG H, et al. 2D lamellar membrane with nanochannels synthesized by bottom-up assembly approach for the superior photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112767.
- [106]ZHAO X, YI X, WANG X, et al. Constructing efficient polyimide(PI)/Ag aerogel photocatalyst by ethanol supercritical drying technique for hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144187.
- [107]KWON J, CHOI K, TERVOORT E, et al. One-pot microwave synthesis of Pd modified titanium dioxide nanocrystals for 3D aerogel monoliths with efficient visible-light photocatalytic activity in a heated gas flow reactor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 1(35): 18383-18395.
- [108]FU J, JIANG K, QIU X, et al. Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J]. *Materials Today*, 2020, 32: 222-243.
- [109]ZHONG Z, WANG H, LIANG S, et al. Enhancing photocatalytic CO₂ reduction reaction on amorphous Ni@NiO aerogel via oxygen incorporated tuning[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122603.
- [110]BANIAMER M, AROUJALIAN A, SHARIFNIA S. Photocatalytic membrane reactor for simultaneous separation and photoreduction of CO₂ to methanol[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(2): 2353-2366.
- [111]HU C, CHEN Y, GEBRIE AJEBE E, et al. A study on photocatalytic Janus membrane reactor for direct conversion of low concentration carbon dioxide in air to methane: effects of combination of two-dimensional carbon nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147358.
- [112]LIN X, FANG H, WANG L, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and enrofloxacin in water using electrospun composite photocatalytic membrane[J]. *Water*, 2024, 16(2): 218.
- [113]SHARMA S K, SINGH V P, CHAUHAN V S, et al. Photocatalytic self-cleaning transparent 2Bi₂O₃-B₂O₃ glass ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(9): 094901.
- [114]CHEN J, LI H, MA L, et al. Chitosan-based recyclable composite aerogels for the photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118559.
- [115]CHEN L W, HAO Y C, GUO Y, et al. Metal-organic framework membranes encapsulating gold nanoparticles for direct plasmonic photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(15): 5727-5736.
- [116]CHI W, DONG Y, LIU B, et al. A photocatalytic redox cycle over a polyimide catalyst drives efficient solar-to-H₂O₂ conversion[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 5310-5316.
- [117]TZU-HENG W, MIN-JEN C, SEAN L Y, et al. High-efficiency photocatalytic H₂O₂ production in a dual optical- and membrane-fiber system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 16(11): 6465-6473.
- [118]PAN T, ZHANG Y, QU X, et al. AgNPs/g-C₃N₄/PVA antibacterial hydrogel with excellent photocatalytic antibacterial activity for wound dressing[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(17): 7785-7798.
- [119]LONGO V, De PASQUALE L, TAVELLA F, et al. High photocatalytic yield in the non-oxidative coupling of methane using a Pd-TiO₂ nanomembrane gas flow-through reactor[J]. *EES Catalysis*, 2024, 2: 1164-1175.
- [120]NAJMA B, KASI A K, KHAN KASI J, et al. ZnO/AAO photocatalytic membranes for efficient water disinfection: synthesis, characterization and antibacterial assay[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 104-114.

(责任编辑:蒲锡鹏)