

基于卟啉超分子组装体的光催化性质研究进展

李紫晗 高会元 崔文权 卢金荣*

(华北理工大学化学工程学院,河北省环境光电催化材料重点实验室,唐山 063210)

摘 要 卟啉由于具有独特的电学、光学和催化性能,在可见光光催化应用中表现出巨大的潜力。简述了近年来基于卟啉超分子组装体的构筑和光催化应用的最新进展,并且介绍了卟啉与二维共轭材料的纳米结构复合材料在光催化降解和分解水产氢中的应用。通过讨论目前卟啉超分子自组装体系光催化剂存在的问题,提出今后的研究重点。

关键词 卟啉,组装体,复合材料,光催化

Research progress in photocatalytic property of porphyrin supramolecular assembly

Li Zihan Gao Huiyuan Cui Wenquan Lu Jinrong

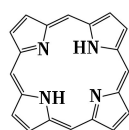
(Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210)

Abstract Porphyrins have great potential in visible light photocatalysis applications due to their unique electrical, optical and catalytic properties. Recent advances in the construction of porphyrin supramolecular assemblies and their photocatalytic applications were presented. In addition, the composites with nanostructure based on porphyrins and two-dimensional conjugated materials applied in photocatalytic degradation and hydrogen production were also described. By discussing the problems existing in the research aspects of porphyrin-based supramolecular self-assembly as photocatalyst, the research focus in the future was proposed.

Key words porphyrin, assembly, composite, photocatalysis

目前,能源危机和环境污染是人类可持续发展过程中面临的两大难题。光催化是将太阳能转化为人类可利用资源的一种技术,可有效解决环境污染问题,因而成为催化领域讨论的热点话题。在自然界中,镁卟啉是植物中叶绿素的重要组成部分,能有效地使叶绿素获得光能并激活复杂的化学反应,生成氧气和合成有机化合物以供能量储存。受植物光合作用的启发,对卟啉光催化剂的研究受到了广泛关注。

卟啉是一类以四吡咯为核心,在 α -吡咯位置与亚甲基相连的大环有机物,卟啉结构示意图见式 1^[1]。



(式 1)

其核心吡咯氮上的氢,可被金属离子取代从而形成金属卟啉,而外围亚甲基中的氢离子,则可被苯基、吡啶基、苯羟基、苯磺酸基等基团取代,形成卟啉衍生物。卟啉属于大环体系,周围电子的去局域化现象明显,其分子为近似平面分子骨架的 π - π 共轭结构,具有较强的刚性和芳香特性。以上特性有利于电子之间的传递,促进电荷分离,为研究光合反应中心的电子或能量传递提供了良好的平台,使卟啉与卟啉衍生物具有较好的化学稳定性、热稳定性、催化活性以及独特的光化学特性^[2-5]。并且通过改变和添加官能团,可以改变分子结构、调节光吸收性质,使其在构建多种超分子纳米组装体方面,以及在传感、捕光、光催化等领域具有广泛的应用前景^[6-10]。

基金项目:河北省自然科学基金青年科学基金项目(B2016209139)

作者简介:李紫晗(1994-),女,硕士研究生,研究方向为光催化新材料与新技术。

联系人:卢金荣(1985-),女,博士,副教授,研究方向为有机光催化材料、有机功能材料的环境净化。

1 卟啉单分子的应用

卟啉及其衍生物因具有独特的光电、光化学性质和 π - π 共轭结构,使其常被用来模拟光合反应,例如作光敏剂、引入电子转移中介、增加卟啉共轭体系等,有效促进光生电荷的分离^[11-13],从而进一步提高光生载流子和能量的转移效率。通过对卟啉有目的结构改性,如中四苯基卟啉在具有扩展的 π 体系的官能团(如苯乙烯基)的作用下进行取代改性,可以提高卟啉的捕光性能。有报道称,以羧酸基为锚定基的中四苯基卟啉^[14-16],通过共轭双键作用,可形成作为染料敏化太阳能电池的桥接结构,即在吡咯位置上的共轭二乙烯键与两个羧酸结合在一起。目前卟啉已广泛用于染料敏化太阳能电池(DSSC)中,将所需基团连接至芳香族卟啉核心,或和卟啉中的羧酸基团结合用作锚定物,使卟啉与半导体表面结合^[17],通过优化制备过程中的捕光性能,从而改善卟啉敏化太阳能电池性能。

改良的卟啉溶解在胶束或脂质体中具有良好的稳定性、刚性和反应定向功能,常用作有机反应的催化剂。例如 Groves 等^[18]发现,铁卟啉在含氧溶剂(如碘代苯)的有机溶剂中,可以模拟对细胞色素 P-450 的催化氧化作用,而且含有不同金属的卟啉则表现出不同的化学反应活性。Kwong 等^[19]以二乙酸碘苯为氧源,发现锰(Ⅲ)卟啉配合物对烯烃和活性烃的选择性氧化具有显著的催化活性,对烯烃的环氧化反应具有较高的选择性,且轴向配体对锰(Ⅲ)卟啉催化剂的反应活性有很大影响。

2 卟啉超分子组装体的性质及在光催化领域的应用

对于光功能材料,基于分子自组装形成的纳米尺寸结构往往具有特殊的光电性质,并且通过控制组装体的尺寸和形貌可以调节其光电性质。因此,纳米尺寸的组装体结构是光催化材料的重要部分。相比于无机纳米材料,有机纳米组装体具有分子结构、光电性质易调控,以及溶液相易操作性等优势,因而受到了广泛关注。卟啉因独特的 π - π 共轭体系和分子间氢键等多种相互作用,以及易修饰的外围结构,使其易形成形貌各异的卟啉微纳米材料^[20-21],也常被用作形成有机纳米材料的组装单元。卟啉具有广泛的吸收特性,能够增加吸收截面,并在此基础上有效地利用太阳光谱。卟啉组装体通过改变卟啉分子的聚集模式,可形成长程有序的 H-或 J-型聚集

体,而聚集体能有效地增强 π - π 共轭效应,拓宽可见光响应范围,提高对可见光的吸收能力和利用率,增强催化剂产生光生载流子的能力,提高电子-空穴的分离效率^[22],因而在光催化方面得到了广泛的应用。

2.1 光催化产氢方面的应用

卟啉纳米材料的吸收性能使其能有效的捕光,有助于提高太阳光的利用,可用于水的裂解;而且纳米材料具有高比表面积,这也是提高表面光催化反应速率和效率的重要因素,因而卟啉纳米结构具有很好的应用前景^[23-24]。例如, Wang 等^[25]通过离子自组装方法改变卟啉的分子结构,制备了可以控制结构和功能特性的卟啉纳米管,最终得到了铂纳米粒子与该卟啉纳米管结合作为光催化还原水的催化装置。该课题组还报道了四(4-吡啶)卟啉-金属配合物与氯铂酸在水溶液中通过配位聚合形成单分散纳米球,使纳米球模拟绿色细菌氯化物的捕光功能^[26]。

张娜^[24]利用酸碱中和-胶束限域沉淀法,以十六烷基三甲基溴化铵乳化剂为模板,利用其与四羟基苯基卟啉(THPP)分子间的疏水相互作用、卟啉分子间的氢键等非共价键相互作用,通过酸碱中和法组装调控乳化剂、卟啉的配比和体系 pH 等,得到可控尺寸一维卟啉有序的纳米结构,发现自组装纳米结构的制氢速率几乎是原 THPP 粉末制氢速率的 20 倍。自组装的卟啉能实现有效光学耦合,促进卟啉分子的能量转移,增强激发态电子还原水产氢的效率。

卟啉金属化自组装也适用于二元卟啉结构析氢。利用阴离子与阳离子之间的静电相互作用来进行离子自组装制备的卟啉超分子组装体,相对于带正电荷的电子,其在卟啉上能增强光诱导电子的转移,比单元体系卟啉组装体具有更高的光催化活性^[27]。例如,Shelnutt 等^[28]用离子自组装法研究了不同的 Zn(Ⅱ)/Sn(Ⅳ)基卟啉的四叶、三叶草样形态,增强了单卟啉的活性和持久性。由于二元固体内的协同作用,三叶草卟啉的表现要好于 Zn(Ⅱ)卟啉和 Sn(Ⅳ)基卟啉各自效应的总和,它们不同的协同作用,也导致不同的阴离子和阳离子组合 H_2 产生速率的差异。

2.2 光催化降解方面的应用

通过对分子和超分子结构的设计,可以得到形状、尺寸和功能可控的卟啉纳米结构。这些结构是由分子内和分子间的非共价相互作用(如氢键、范德

华力、 π - π 叠加和静电相互作用)建立起来的,从而使卟啉基纳米材料在可见光催化降解方面得到了广泛的研究^[29-32]。例如,Mandal 等^[30]在使用酸碱中和方法过程中,通过控制搅拌时间将内消旋-四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)组装成不同形貌的纳米结构(球、棒、薄片和花)。在一维分子中,卟啉分子以J-聚集的形式存在,从而增强了长寿命电荷载流子的相干电子离域,成为一种更有效的光催化剂。Guo 等^[32]成功地利用表面活性剂辅助再沉淀法制备了四(4-吡啶基)卟啉锌(ZnTPyP)纳米材料。所获得的 ZnTPyP 纳米结构显示了形貌对光催化性能的影响,一维 ZnTPyP 纤维对罗丹明污染物的光催化降解效率高于 ZnTPyP 纳米颗粒。Zhong 等^[33]报道了一种表面活性剂自组装诱导胶束包覆法制备纳米结构卟啉,通过表面活性剂胶束中锌卟啉(ZnTPP)的非共价相互作用,形成了具有纳米盘、四方棒、六角棒等一系列形貌的纳米晶体和非晶态球形颗粒。实验发现,组装体的光催化降解染料活性均依赖于形貌,纳米线的活性明显高于纳米颗粒,纳米晶体中盘状形貌活性最高。而且不同形貌纳米晶体比表面积不同,造成反应位点的数量差异,纳米盘较大的比表面积使其活性较高。

2.3 光催化 CO₂ 还原方面的应用

利用自组装方法形成的卟啉纳米材料可用于 CO₂ 的固定。大量研究表明,钴卟啉和铁卟啉等纳米材料催化剂可以用于将 CO₂ 还原成 CO^[34-37]。运用该工艺产生的 CO 可作为合成气反应生产碳基液体燃料的原料。Bonin 等^[38]设计出一系列均相金属催化剂并用于 CO₂ 的还原,其中以一种葱衍生物 9-氰基葱(9CNA)和铁卟啉合成的催化剂,该催化剂没有引用光催化还原 CO₂ 中常用的金、钌化合物等贵金属元素。

3 卟啉组装体复合材料在光催化领域的应用

提高卟啉聚集体光催化活性的方法之一是构筑有序的晶体纳米结构,使其减少电荷捕获中心,延长载流子寿命。另外,还可以构建界面异质结构,增强电荷传输效率。因此,通过能隙匹配的传输电子材料修饰卟啉催化剂,可以构建卟啉基复合材料提高其光催化效率。二维共轭结构作为一种电荷转移和传输电子的理想材料,已有大量研究致力于将其与卟啉通过共价或非共价键连接,以提高卟啉分子的光催化性能。在此,主要介绍二维共轭材料与卟啉纳米结构通过非共价键复合的研究现状。

3.1 卟啉与石墨烯复合材料的制备

石墨烯也可以与卟啉纳米组装体结合,用于光催化应用。石墨烯为无机半导体纳米结构提供了高质量的二维支撑,以提高光催化剂的吸附能力,以及作为增强光生电荷分离潜力的电子转移介质。例如,Chen 等^[39]采用真空过滤方法将卟啉纳米粒子集成到氧化石墨烯(GO)中用于提高光催化活性,该复合材料扩大了可见光响应范围,增大了表面积,并通过光诱导电子转移机制增强电荷传输速率,以及高导电性所赋予的良好的传输特性,而且石墨烯的加入有利于催化剂分离回收,能够循环使用,具有很好的稳定性。Zhu 等^[40]合成了 5,10,15,20-四(4-(羟基)-苯基)卟啉(TPPH)非共价功能化还原氧化石墨烯纳米杂化催化剂,其中石墨烯以其优越的接受电子能力和电子输运性能,充当固态电子媒介,大大加快了被激发 TPPH 催化剂向 Pt 催化剂的电子转移,提高了光催化析氢的效率;而且表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)能防止复合材料在光反应中的聚集,增强催化活性和稳定性,表观量子产率达 3.6%。Luo 等^[41]合成了纳米杂化材料,由卟啉和 1-苊磺酸水在石墨烯中形成共价结构,使催化剂对光吸收和电子-空穴的分离得到显著改善,获得了更宽的光响应和多通道电子转移。

石墨烯由二维蜂窝结构组成,具有较大的表面积使其具有强的面吸附能力、较好的稳定性, π - π 电子体系又使其具有良好的导电性,独特的二维蜂窝晶格结构则赋予了石墨烯很多优良的化学、物理特性。Liu 等^[31]利用表面活性剂辅助自组装法(SAS)和杂化自组装法,将锌 5,10,15,20-四(4-吡啶基)-21H、23H-卟吩(ZnTPyP)和石墨烯复合。实验发现,GO 不仅在超分子纳米组装方面可以作为 SAS 的一种片状表面活性剂,而且在组装的纳米结构的性能中也起到促进电荷分离/转移的作用,从而抑制了电子-空穴在一维 ZnTPyP 纳米结构中的复合,提高了其光催化性能的作用。

3.2 卟啉与 C₃N₄ 复合材料的制备

石墨化的碳氮化合物(g-C₃N₄,以下简称 CN)是通过叔胺连接的二维框架,具有高的热稳定性和化学稳定性(对酸、碱和有机溶剂)。这类聚合物半导体带隙为 2.7 eV,可作为一种无金属光催化剂,用于从水中提取氢气^[42-44]。卟啉与 CN 之间的能带匹配使得它们在没有助催化剂的情况下,也可用于增强可见光光催化析氢。Wang 等^[45]通过 CN 与间氧二聚铁(III)卟啉[(FeTPP)₂O]之间简单的液相化

学反应,在 π - π 和 Fe-胺相互作用的基础上构建 CN/(FeTPP)₂O 的异质结构。所制备的复合材料能明显提高太阳能利用率,加快催化剂间电荷的转移,在没有任何助催化剂的情况下可显著提高光催化 H₂ 的产量^[46]。

Silva 等^[47]采用浸渍法制备了以游离基卟啉敏化的 CN 杂化光催化剂,在可见光照射 6h 后,CN、5%(wt,质量分数,下同)四(间羧苯基)卟啉-CN(TCPP-CN)和 9% TCPP-CN 的析氢总量分别为近 6.0、34 和 49 μ mol。在研究中,确定羧基取代基及其在卟啉周边上的位置对 H₂ 产生的影响。利用卟啉染料对 CN 的敏化,使卟啉激发态注入电子到 CN 半导体的导带中,提高了在可见光照射下的光催化 H₂ 的产生,并有很好的稳定性,使该光催化剂成为太阳能转换从水中产生 H₂ 的潜在材料。

Chen 等^[48]以 Cu(II)-四(4-羧基苯基)卟啉(CuTCPP)分子作为敏化剂,利用 π - π 叠加作用在 CN 纳米片表面进行组装形成复合催化剂。实验发现,在光激发下,电子从 CuTCPP 分子向 CN 纳米片转移,增强了催化性的电荷分离效率,同时 CuTCPP 敏化作用可更有效地增强可见光吸收。

4 结语

综上所述,通过改变卟啉分子间相互作用形成不同的聚集体,使卟啉纳米结构在光稳定性和捕获光方面得到明显改善,从而展现出较优的光催化活性。目前,可通过酸碱中和-胶束限域可控自组装法、微乳辅助-介相转移可控自组装法、离子自组装法和杂化自组装法等多种组装方法,对无序卟啉进行有序组装。通过控制组装条件,可对其形貌进行控制,结果显示,不同形貌卟啉组装体由于分子堆积模式的差异,其催化活性具有显著区别。因此,笔者认为,对于卟啉组装体的光催化活性研究的重点应该为通过可控自组装方法,制备出形貌规则且高活性组装体,并深入研究分子聚集模式、相互作用等对光捕获性质和载流子迁移速率的影响,从而为开发优良光催化剂提供理论参考。另外,通过构建异质结实现光生载流子的快速迁移,能够显著的提高卟啉组装体的光催化活性,在此方面应该扩展卟啉与无机、有机结构的复合材料,构建具有优良界面面积与电子传导速率的界面结构,进一步提高光催化活性。

参考文献

[1] Woehrle D, Schnurpfel G. Porphyrins and phthalocyanines in

macromolecules[J]. Cheminform, 2004, 35(11): 177-246.

- [2] Kundu S, Patra A. Nanoscale strategies for light harvesting[J]. Chemical Reviews, 2016, 117(2): 712-757.
- [3] Kim F S, Ren G, Jenekhe S A. One-dimensional nanostructures of π -conjugated molecular systems: assembly, properties, and applications from photovoltaics, sensors, and nanophotonics to nanoelectronics[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(3): 622-629.
- [4] Hasobe T. Porphyrin-based supramolecular nanoarchitectures for solar energy conversion[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(11): 1771-1780.
- [5] Elemans J A A W, van Hameren R, Nolte R M, et al. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes[J]. Advanced Materials, 2010, 18(10): 1251-1266.
- [6] Abrahamse H, Hamblin M R. New photosensitizers for photodynamic therapy[J]. Biochemical Journal, 2016, 473(4): 347-364.
- [7] Costacoquelard C, Sorgues S, Ruhlmann L. Photocatalysis with polyoxometalates associated to porphyrins under visible light: an application of charge transfer in electrostatic complexes[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(22): 6394-6400.
- [8] Luo Q, Ge R, Kang S Z, et al. Fabrication mechanism and photocatalytic activity for a novel graphene oxide hybrid functionalized with tetrakis-(4-hydroxyphenyl) porphyrin and 1-pyrenesulfonic acid[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 15-23.
- [9] Mandal S, Bhattacharyya S, Borovkov V, et al. Photophysical properties, self-assembly behavior, and energy transfer of porphyrin-based functional nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(20): 11401-11407.
- [10] Arai T, Tanaka M, Kawakami H. Porphyrin-containing electrospun nanofibers: positional control of porphyrin molecules in nanofibers and their catalytic application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5453-5457.
- [11] Jusélieu J, Sundholm D. The aromatic pathways of porphyrins, chlorins and bacteriochlorins[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2(10): 2145-2151.
- [12] Paavo H, Hynninen. Protonation-deprotonation equilibria in tetrapyrroles Part 4: mono- and diprotonations of deuterio-, hemato-, meso-, and protoporphyrin IX dimethyl esters in methanolic hydrochloric acid[J]. Journal of Porphyrins & Phthalocyanines, 2014, 18(05): 385-395.
- [13] Wasielewski M R. ChemInform abstract: self-assembly strategies for integrating light harvesting and charge separation in artificial photosynthetic systems[J]. Acc Chem Res, 2010, 41(20): 1910-1921.
- [14] Schmidt-Mende L, Campbell W M, Wang Q, et al. Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO₂ heterojunction photovoltaic cells[J]. Chemphyschem, 2005, 6(7): 1253-1258.
- [15] Ji J M, Zhou H, Kim H K. Rational design criteria for D- π -A

- structured organic and porphyrin sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 14518-14545.
- [16] Mozer A J, Wagner P, Officer D L, et al. The origin of open circuit voltage of porphyrin-sensitized TiO₂ solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2008, 39(39): 4741-4743.
- [17] Fu Y, Lu T, Xu Y, et al. Theoretical screening and design of SM315-based porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells with near-IR light harvesting[J]. *Dyes & Pigments*, 2018, 155: 292-299.
- [18] Groves J T, Haushalter R C, Nakamura M, et al. High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103(10): 2884-2886.
- [19] Kwong K W, Chen T H, Luo W, et al. A biomimetic oxidation catalyzed by manganese(III) porphyrins and iodobenzene diacetate: synthetic and mechanistic investigations[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 430: 176-183.
- [20] Li Y, Duan Q, Wang H, et al. Construction of two-dimensional porphyrin-based fully conjugated microporous polymers as highly efficient photocatalysts[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2018, 356: 370-378.
- [21] Hajjaj F, Yoon Z S, Yoon M C, et al. Assemblies of supramolecular porphyrin dimers in pentagonal and hexagonal arrays exhibiting light-harvesting antenna function[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(14): 4612-4623.
- [22] Devaramani S, Shinger M I, Ma X, et al. Porphyrin aggregates decorated MWCNT film for solar light harvesting: influence of J- and H-aggregation on the charge recombination resistance, photocatalysis, and photoinduced charge transfer kinetics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(28): 18232-18242.
- [23] Byrn M P, Curtis C J, Yu H, et al. Porphyrin sponges: conservative of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(21): 9480-9497.
- [24] 张娜. 卟啉可控自组装及可见光光解水制氢应用[D]. 开封: 河南大学, 2016.
- [25] Wang Z, Medforth C J, Shelnutt J A. Self-metallization of photocatalytic porphyrin nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(51): 16720-16721.
- [26] Wang Z, Lybarger L E, Wang W, et al. Monodisperse porphyrin nanospheres synthesized by coordination polymerization[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(39): 395604.
- [27] Marciniak H, Li X Q, Würthner F, et al. One-dimensional exciton diffusion in perylene bisimide aggregates[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(5): 648-654.
- [28] Tian Y, Martin K E, Shelnutt J Y, et al. Morphological families of self-assembled porphyrin structures and their photosensitization of hydrogen generation[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(21): 6069-6071.
- [29] Martin K E, Tian Y, Busani T, et al. Charge effects on the structure and composition of porphyrin binary ionic solids: ZnTPPS/SnTMePyP nanomaterials[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(3): 441-447.
- [30] Mandal S, Nayak S K, Mallampalli S, et al. Surfactant-assisted porphyrin based hierarchical nano/micro assemblies and their efficient photocatalytic behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 130-136.
- [31] Guo P, Chen P, Liu M. One-dimensional porphyrin nanoassemblies assisted via graphene oxide: sheetlike functional surfactant and enhanced photocatalytic behaviors[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 5336-5345.
- [32] Guo P, Chen P, Ma W, et al. Morphology-dependent supramolecular photocatalytic performance of porphyrin nanoassemblies: from molecule to artificial supramolecular nanoantenna[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20243-20249.
- [33] Zhong Y, Wang J F, Zhang R F, et al. Morphology-controlled self-assembly and synthesis of photocatalytic nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2014, (12): 7175-7179.
- [34] Lin S, Diercks C S, Zhang Y B, et al. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water[J]. *Science*, 2015, 349(6253): 1208-1213.
- [35] Zhao G, Pang H, Liu G, et al. Co-porphyrin/carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 200: 141-149.
- [36] Shen J, Kortlever R, Kas R, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(4): 809-815.
- [37] Lian S, Kodaimati M S, Weiss E A. Photocatalytically active superstructures of quantum dots and iron porphyrins for reduction of CO₂ to CO in water[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 568-575.
- [38] 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.
- [39] Chen Y, Huang Z H, Yue M, et al. Integrating porphyrin nanoparticles into a 2D graphene matrix for free-standing nano-hybrid films with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(2): 978-985.
- [40] Zhu M, Li Z, Xiao B, et al. Surfactant assistance in improvement of photocatalytic hydrogen production with the porphyrin noncovalently functionalized graphene nanocomposite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(5): 1732-1740.
- [41] Luo Q, Ge R, Kang S Z, et al. Fabrication mechanism and photocatalytic activity for a novel graphene oxide hybrid functionalized with tetrakis-(4-hydroxyphenyl)porphyrin and 1-pyrenesulfonic acid[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 15-23.