

文章编号:1674-9669(2020)03-0018-15 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.03.003

引文格式:张梦凡,张振民,贾静雯,等.Z-型异质结光催化剂的设计、制备和应用研究进展[J].有色金属科学与工程,2020,11(3):18-32.

Z-型异质结光催化剂的设计、 制备和应用研究进展

张梦凡¹, 张振民¹, 贾静雯¹, 余长林^{1,2}, 杨凯¹

(1.江西理工大学化学化工学院,江西 赣州 341000;2.广东石油化工学院化学工程学院,广东 茂名 525000)

摘要:传统异质结具有扩大光响应范围、促进载流子分离的优点,但存在氧化-还原能力不够的问题。Z-型异质结是根据自然界植物光合作用模拟的人工光合作用而提出的,相对于单一光催化剂与传统异质结光催化剂具有能有效分离电子空穴对、减少复合几率、保留强氧化-还原活性位点、扩大光响应范围、提高光催化活性等优点。文中综述了近年来,液相 Z-型异质结光催化剂、全固态 Z-型异质结光催化剂、直接 Z-型异质结光催化剂的反应机理、构建方法与在光解水产氢、CO₂ 还原、有机物的降解、水中重金属离子的还原等应用方面的研究进展。并对比几类 Z-型异质结光催化剂的特点,提出了 Z-型光催化体系发展的未来挑战和前景。

关键词:液相 Z-型异质结;全固态 Z-型异质结;直接 Z-型异质结;制氢;降解

中图分类号:0643.36 **文献标志码:**A

Research progress in the design, fabrication and application of Z-scheme heterojunction photocatalysts

ZHANG Mengfan¹, ZHANG Zhenmin¹, JIA Jingwen¹, YU Changlin^{1,2}, YANG Kai¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract:Traditional heterojunction boasts such advantages as enlargement in optical response range and facilitation in carrier separation. However, its redox ability is insufficient. Z-scheme heterojunction is put forward based on artificial photosynthesis, a simulation of plant photosynthesis in nature. With respect to the single photocatalyst and traditional heterojunction, Z-scheme heterojunction has distinct advantages, e.g. the effective separation of electron-hole pairs, reduced recombination of photo-induced carrier, strong redox active site, expanded light response range, high photocatalytic activity, etc. In this paper, the reaction mechanism, construction method and application of liquid phase Z-scheme heterojunction, all-solid-state Z-scheme heterojunction and direct Z-scheme heterojunction are reviewed. Finally, the characteristics of several types of Z-scheme heterojunction were briefly summarized and compared, and the challenges and prospects for the development of Z-scheme photocatalytic systems are proposed.

Keywords: liquid phase Z-scheme heterojunction; all-solid-state Z-scheme heterojunction; direct Z-scheme heterojunction; hydrogen production; degradation

收稿日期:2019-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21567008,21707055);广东省珠江学者特聘教授资助计划(2019);江西省主要学科学术带头人(20172BCB22018);

广东省自然科学基金资助项目(2019A1515011249);广东省普通高等学校重点研究项目(自然)(2019KZDXM010)

通信作者:余长林(1974—),男,教授,主要从事纳米催化材料研究与光催化技术及其应用。E-mail:yuchanglinjx@163.com

有效解决环境污染和能源短缺问题是国内外科学家研究的热点。光催化技术在能源和环境领域有着广泛的应用前景,引起了广泛的重视^[1-5]。其主要研究领域有水体净化^[6-11]、空气净化^[12-14]、能源转换^[15-16]、杀菌消毒^[17-19]、自清洁^[20-23]等。

常见半导体光催化剂有一元半导体光催化剂和多元半导体光催化剂。对于一元半导体光催化剂来说,由于固定的能带结构,难以同时兼顾宽的光吸收范围及强的氧化还原能力。因为扩大光吸收范围需要较窄的带隙,而强氧化还原能力需要价带电位越正、导带电位越负,这必然导致宽的带隙^[24]。同时光生电子和空穴易发生复合,使得光催化反应量子效率低^[25]。多元半导体光催化剂的存在可以很好解决不兼容的问题。多元半导体光催化活性的提高可以归因于异质结的形成,不同的半导体材料有不同的能带结构,形成异质结后不仅可以调整带隙宽度还可以改变氧化还原能力,因此可以促进光生载流子的分离和转移,同时扩展对光的吸收范围以及提高光催化剂的稳定性^[26-27]。常见的异质结有传统异质结和 Z-型异质结,传统异质结由于两种半导体材料能带位置的不同,光生电子会发生迁移,这种电荷迁移方式虽然可以促进光生电子与空穴的分离,但是氧化还原能力却被减弱。在此情况下,Z-型异质结的发现很好地解决了单一光催化剂反应量子效率低和传统异质结氧化还原能力不足的问题。Z-型异质结一般由两种能带交错的半导体材料构成和导电介质构成,由于两种材料与介质间的内部作用使得特定的一部分光生电子与空穴被消耗或发生复合,保留了具有更强氧化还原能力的电子与空穴,因此具有能有效分离电子空穴对、保留强氧化-还原活性位点、扩大光响应范围和提高光催化活性等优点,成为近年来光催化研究的热点^[24,28]。文中简要介绍了 Z-型异质结的来源,对比了 Z-型异质结与传统异质结的机理区别,总结了目前 Z-型异质结的类型以及在产氢、CO₂ 还原、有机物降解以及水中重金属离子去除等方面的应用。

1 Z-型异质结来源

在常见的传统异质结中,通常可以根据两个半导体光催化剂的导带和价带位置分为两种类型: type I 和 type II。在 type I 中(图 1(a)),光催化剂 II (PC II) 的导带(CB)位高于光催化剂 I (PC I),而 PC II 的价带(VB)位低于 PC I,在热力学允许的前提下,由于两种半导体间的能带差,光生电子和空穴会从 PC II 移动到 PC I,由于光生电子与空穴聚集在同一半导体

上,故这种异质结往往不能改善光催化剂^[29-30]。在 type II 中(图 1(b)),与 PC II 相比,PC I 具有更高的 CB 和 VB 位,更高的费米能级(EF)^[31]。光照后,两种半导体材料均受到激发,电子(e⁻)跃迁到 CB 上,而 PC I 中 CB 位置较 PC II 中 CB 高,同样,在热力学允许的条件下,由于两者间的能带差,电子会从 PC I 的 CB 转移至 PC II 的 CB 上并在此位置上积累,相反,PC II 中 VB 位置较 PC I 中 VB 低,因此空穴(h⁺)会从 PC I 的 VB 转移至 PC II 的 VB 上并在此位置上积累^[32]。电子有还原能力,空穴有氧化能力,当价带电势越正,氧化能力越强;导带电势越负,还原能力越强^[33]。因此,这种载流子转移方式存在的弊端是没能保留最强氧化还原电位,对氧化还原能力有所影响^[26,34-35]。还有一种 type III 类型的能带结构(图 1(c)),也是其中一种半导体的价带和导带都高于另一种半导体,但 PC I 的价带位比 PC II 导带位还要高。这种类型的能带结构通过适当的导电介质可以将其应用于 Z-型异质结中^[32]。

在自然界中,绿色植物通过光合作用将 H₂O 和 CO₂ 转化为 O₂ 和碳链,这是由电子传递链串联两个不同的光系统来实现的。光照后,光系统 II (PS II) 吸收能量,发生光解水产生质子、电子和氧气,电子从 PS II 流出,通过质体醌、细胞色素复合体等物质传递至光系统 I (PS I),再经由铁氧蛋白等物质的传递最终形成还原性辅酶 II (NADPH) 用于暗反应中 CO₂ 固定,而光解水产生的质子与传递过程中发生反应产生的质子用于转化为 ATP^[36]。这个串联光系统的电子传递链像字母“Z”,因此,也被称为 Z-型系统^[30,37]。Z-异质结体系模仿绿色植物自然光合作用,构建两个“光系统”—PC I 和 PC II,通过导电介质使内部电荷迁移,形成 Z-型异质结,能有效分离电子与空穴,且具有较强的氧化还原能力^[38]。

传统异质结是以电荷转移的方式达到电子与空穴分离的目的,且这种迁移方式往往不具有最强氧化还原能力;而 Z-型异质结是通过在内部搭建导电介质或形成内部电场来消耗部分光生电子与空穴,使具有最强氧化还原能力的电子与空穴得到分离并用于光催化反应。以直接 Z-型异质结为例,在 Z-型异质结中(图 1(d)),光照后,两种半导体材料均受到激发,电子跃迁到 CB 上,由于界面间的相互作用形成内部电场,在电场的作用下,PC II CB 位置上的电子会与 PC I VB 位置上的空穴发生复合被消耗,同时抑制其他电荷迁移方式的复合,从而使具有强还原能力的 PC I CB 上的电子与具有强氧化能力的 PC II VB 上的空穴参与光催化反应^[39-40]。经过此迁移过程,不

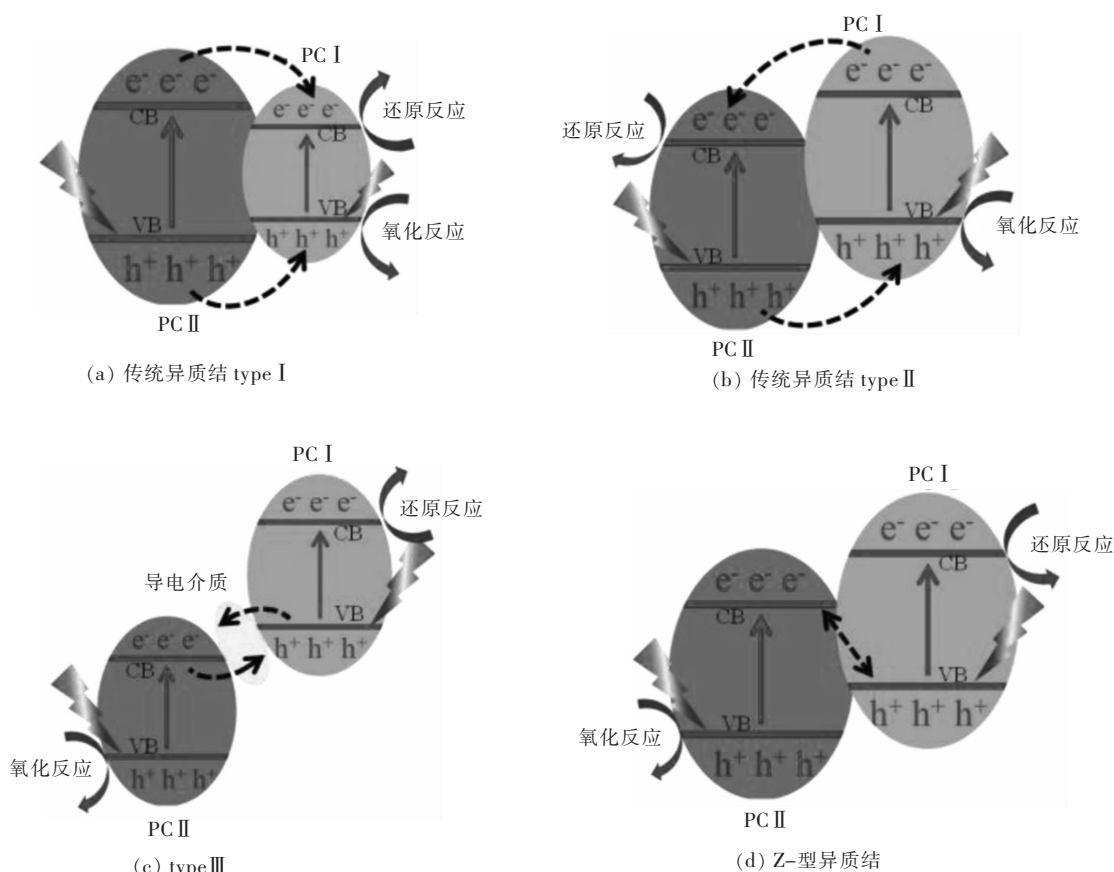


图1 异质结机理

Fig. 1 Heterojunction mechanism

仅促进电子-空穴的分离,减小有效电子空穴对的复合概率,更具有很强的氧化还原能力来驱动光催化反应,拓宽光响应范围。

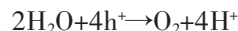
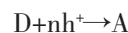
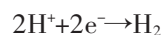
2 Z-型异质结分类

常见 Z-型异质结主要由两种能带交错的半导体材料及导电介质构成,人们根据异质结间介质形态的不同,可将其大概分为:以游离的氧化还原离子对为介质的液相 Z-型异质结;以电子导体为介质的全固态 Z-型异质结;无介质、直接接触的直接 Z-型异质结以及新型的由三元半导体材料根据直接 Z-型异质结构建出来的双 Z-型异质结^[24,41-42]。

2.1 液相 Z-型异质结

1979年由 Bard 首次提出液相 Z-型异质结光催化剂^[43],它是由带有游离的氧化还原离子对(如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, IO_3^-/I^- 等)的两种半导体连接而成,其中游离的氧化还原离子对作为电子的受体和供体形成 D-A 反应。如图 2(a)所示,在光照下,两种半导体 PC I 和 PC II 均被激发产生电子和空穴,分别位于价带和导带。PC II 价带上的空穴会与反应物发生氧化反应,而其导带上

的电子与游离的氧化还原离子对发生反应被消耗;同理,PC I 导带上的电子会与反应物发生还原反应,而其价带上的空穴会与游离的氧化还原离子对发生反应被消耗。



除了常用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, IO_3^-/I^- 作为游离氧化还原离子对外,还有以 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 为氧化还原离子对光解水产氢产氧^[44],甚至以络合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ 为氧化还原离子对的 Z-型异质结光催化剂^[45]。

然而,液相 Z-型异质结光催化剂还存在诸多缺点。氧化还原介质诱导的反应在热力学上是可行的,而且很容易发生,但是,逆反应、光屏蔽效应、离子对扩散限制的电荷载体转移速度慢等因素也导致液相 Z-型异质结光催化剂的应用受到限制^[46-48]。此外,大多数氧化还原介质不稳定,容易失活,导致反应速率下降,且氧化还原介质容易与 PC II VB 上空穴发生氧化反应、与 PC I CB 上电子发生还原反应形成副反应。

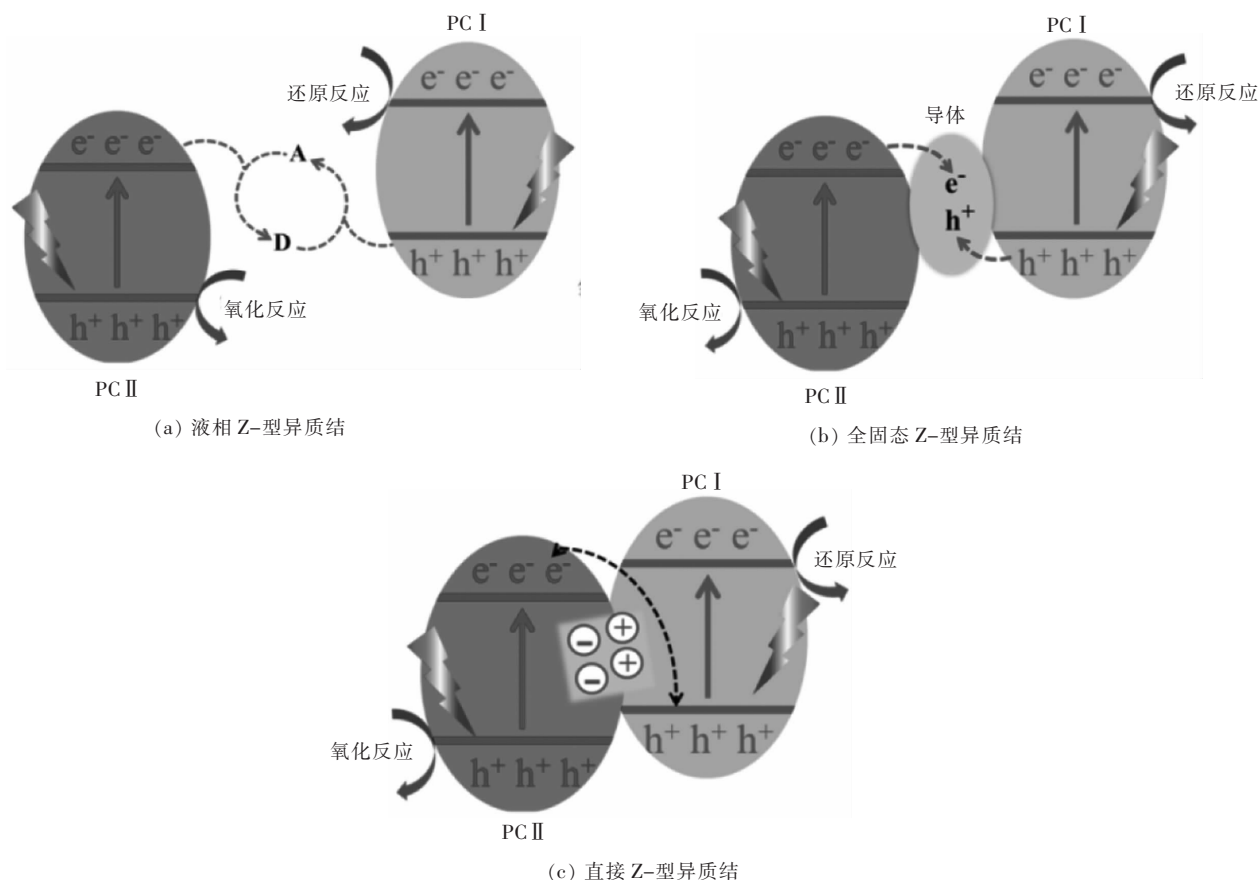


图 2 Z-型异质结机理

Fig. 2 Z-scheme heterojunction mechanism diagrams

2.2 全固态 Z-型异质结

第二代 Z-型异质结是以电子导体为介质的全固态 Z-型。如图 2(b)所示,在光照下,两种半导体 PC I 和 PC II 均被激发产生电子和空穴,分别位于价带和导带。PC I 价带上的空穴与 PC II 导带上的电子会通过中间电子导体进行迁移,在电子导体上湮灭^[49-50]。这样就使得 PC I 导带上的电子与 PC II 价带上的空穴发生有效分离,并减小其复合概率,同时,PC I 和 PC II 界面的电子传递介质可以降低电子的传递阻抗,从而提高界面间的电子传递速率^[51]。固态电子介质的关键在于在介质的供电子能力和接受电子能力之间实现动态平衡,使其在反应过程中保持相对不变^[52]。其中常用的电子导体有 Ag、Au、Pt 等贵金属,或者石墨烯、碳纳米纤维等导电材料^[53-54]。

2006 年首次发现的 CdS 和 TiO₂ 就是以 Au 作为电荷转移介质^[55],研究发现,CdS-Au-TiO₂ 之间形成牢固的空间结构,Au 作为电荷转移介质,加速载流子迁移,提高光催化活性。对于全固态 Z-型异质结光催化剂,电子导体是最重要的一部分,因为它不仅可以提高载流子的转移效率还可以增强光催化稳定

性^[40]。相比于液相 Z-型异质结,全固态 Z-型异质结不仅很好地避免了逆反应,有利于光催化剂的回收,而且可以应用于液相和气相反应中^[56]。但是,全固态 Z-型光催化中所使用的电子导体通常价格较昂贵,因此应用受限。

Wang 等^[57]在 2009 年制备了无电子导体、由两种紧密接触的半导体构成 Z-型异质结光催化剂,通过延长载流子寿命的方法提高产氢效率。此理论的提出为直接 Z-型异质结光催化剂奠定了基础,开展了无电子媒介、直接接触构成 Z-型体系的研究。

2.3 直接 Z-型异质结

第三代 Z-型异质结为直接 Z-型。直接 Z-型异质结于 2013 年由 Yu 等^[58]提出,不同于之前两种 Z-型异质结光催化剂需要载流子转移介质,它是由两个半导体直接接触形成的(图 2(c))^[59-60]。由于两种半导体光催化剂具有交错能带结构、不同的费米能级,因此当两种半导体光催化剂相互接触后,它们之间的功函数差会诱导自由电子发生迁移(图 3(a)),接触部位的能带发生弯曲、电荷重新分布使得费米能级达到平衡,因而形成独特的内部电场(图 3(b))。内部电场

的形成对光生电荷载流子的分离和转移过程有重要影响^[61-62]。内部电场的作用是:第一,促进 PC II CB 上电子与 PC I VB 上的空穴发生复合(图 3(c))^[50];第二,抑制 PC I CB 上的电子向 PC II CB 迁移、PC II VB 上的空穴向 PC I VB 迁移(图 3(d));同时还可以抑制 PC I CB 上的电子与 PC II VB 上的空穴发生复合(图 3(e))^[56]。在直接 Z-型异质结中,两半导体材料之间紧密接触形成较强的相互作用,这有利于减小载流子转移的阻力。

2.4 双 Z-型异质结

上述电荷转移机制均按二元 Z-型异质结阐明,除常见的由二元材料构成 Z-型异质结光催化剂之外,还有由三元材料构成双 Z-型异质结^[63-64]。此类异质结通常无其他介质来转移多余电子空穴,是由 3 种材料直接接触,在直接 Z-型异质结的基础上再增加一步内部电荷转移消耗,进一步提升电子与空穴的分离效率,其机理依然遵循上面所述。常见三元双 Z-型异质结机理有 2 种形式,如图 4 所示。

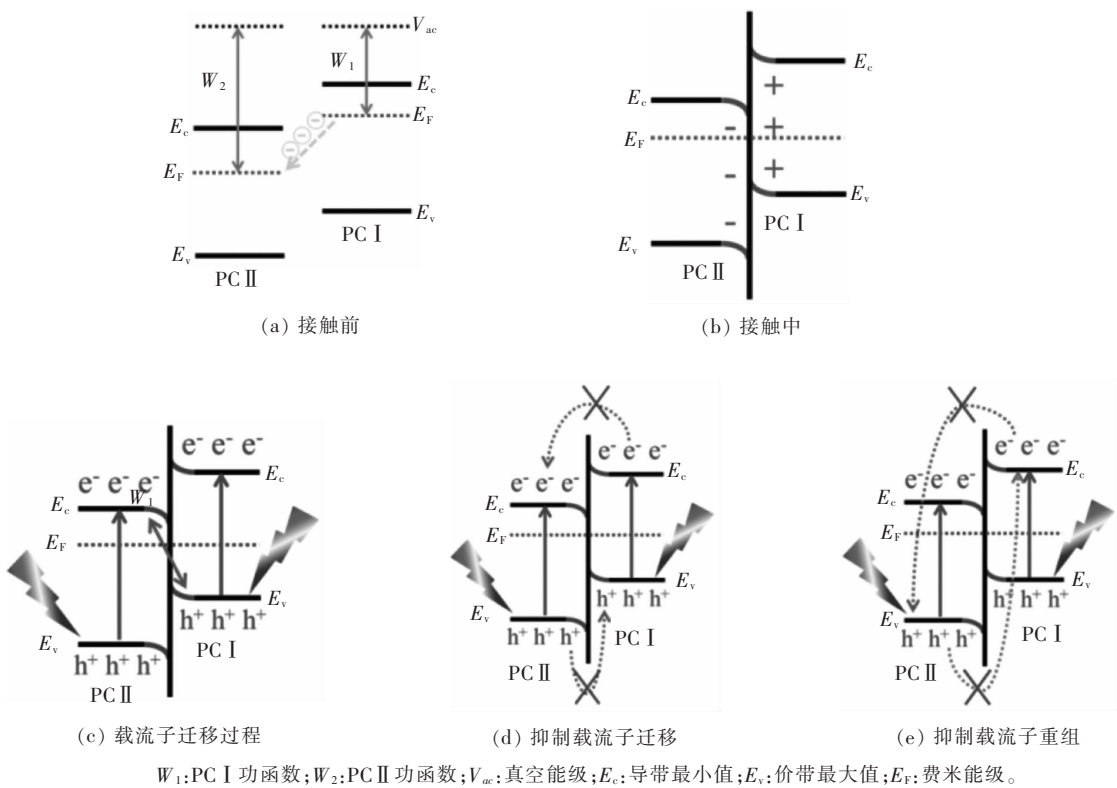


图 3 交错能带构型的半导体示意^[56]
Fig. 3 Semiconductor schematic diagram of staggered energy band configurations^[56]

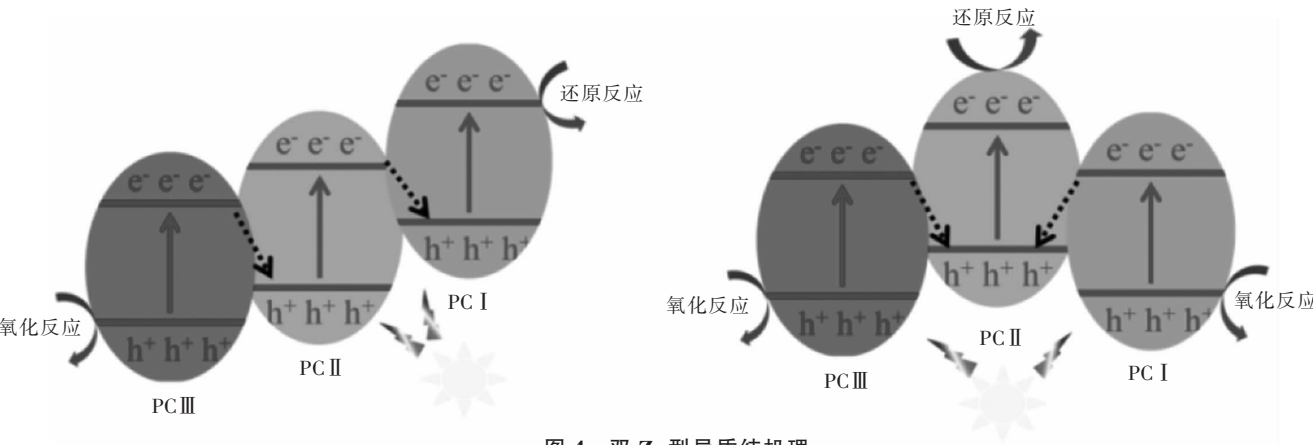


图 4 双 Z-型异质结机理
Fig. 4 Mechanism diagram of double Z-scheme heterojunction

3 Z-型异质结的制备

3.1 Z-型异质结构建理论

常见 Z-型异质结一般由两种半导体构成,以此为例,为成功构建 Z-型异质结光催化剂,所选的两种半导体材料应具有能带交错的结构,即满足其中一种半导体材料的 CB 和 VB 位置较高、费米能级较高的要求。其次,要求一种半导体作为氧化型,即其 VB 电位低于反应所需氧化电位;另一种半导体作为还原型,即其 CB 电位高于反应所需还原电位。同样,三元 Z-型异质结也遵循上述规律。构建异质结的目的在于扩大光响应范围、提高光捕获效率、促进载流子的分离和迁移、扩大比表面积以容纳更多的活性位点、促进反应分子的扩散和高结晶度以便获得更高的光催化活性^[56]。由于每一种半导体光催化剂都具有独特的晶体结构和能带结构,这使得其具有独特的物理化学性质,在与另一种半导体光催化剂耦合后会表现出不同的物理及化学性质。因此,在构建 Z-型异质结时应考虑晶体的形态形貌、能带结构、晶体结构等特性。

3.2 Z-型异质结制备方法

根据构建 Z-型异质结理论,选择合适的半导体

材料,通过常规的合成方法进行合成。如沉积-沉淀法、水热-溶剂热法、离子交换法、固态合成法、静电纺丝法、自组装法、机械搅拌法等。表 1 所列为各个方法的介绍及特点。

Yu 等^[65]提出通过相变构建三元双 Z-型异质结光催化剂。发现以微波水热合成的前驱体 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其相变构建三元异质相结模型见图 5。通过对焙烧温度和时间的精确控制,可以获得具有双 Z-型光催化机制的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{ZnO}$ 三元高效异质结光催化剂。前驱体 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 600~800 °C 区间进行相变温度和时间的调控,通过相变反应: $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 + \text{ZnO}$,可以获得 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{ZnO}$ 三元复合材料。DFT 计算及多种光电测试表明,在这种双 Z-型模型中,ZnO 和 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中的光生电子和 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 中的空穴复合而消耗掉,保留了 ZnO 和 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中具有强氧化性的空穴,从而使该催化剂具有极强氧化降解酚类污染物的能力(光电流密度增加 30~60 倍,氧化活性提高 6 倍)。

采用溶剂热法制备 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 复合材料^[66]。分两步进行,首先以乙醇为溶剂使用溶剂热法制备 Ti-Gly 混合物,再以不同比例的乙醇和水为溶剂以溶剂

表 1 Z-型异质结构建方法

Table 1 Construction method of Z-scheme heterojunction

合成方法	定义	特点
沉积-沉淀法	室温下将一个组分沉积在另一个组分的表面	常用、便捷;条件简单
水热-溶剂热法	以水或有机溶剂为介质,在密闭高温高压下反应	常用;可用于难溶或不溶物反应
溶胶-凝胶法	通过水解、缩合反应,再经陈化得到材料	条件简单;耗时长
离子交换法	在离子晶体中取代离子,而框架保持完整	可合成难以合成的纳米晶体
固态合成法	马弗炉或管式炉中高温煅烧	便捷;反应参数对样品影响较大
静电纺丝法	利用电场作用克服表面张力合成纤维状材料	简单、易操作;产量低、受环境影响大
自组装法	在特定条件下,分子依赖非共价键分子间作用力自发连接成结构稳定的分子聚集体	对分子的尺寸与空间方向有特定要求
机械搅拌法	通过物理方法,如研磨、浸渍、球磨等	操作简单;无紧致界面,易分离

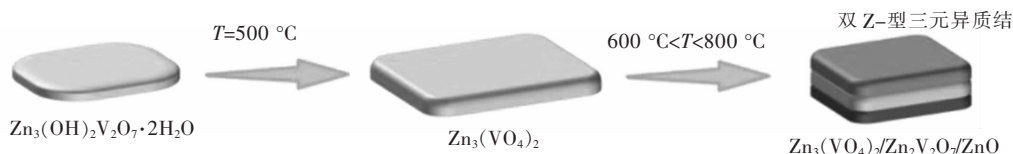


图 5 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相变构建三元异质相结模型

Fig. 5 Ternary heterojunction model constructed by $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase transition

热的方法制备 Ti-Gly-Sr 前驱液,在气氛条件下经煅烧得氢化 TiO₂/SrTiO₃ 复合材料。通过改变反应溶剂中水和乙醇的比例,可以选择性地获得球形、花状或不规则的本体形貌。

此外,在合成 Z-型异质结中也可以使用两种甚至两种以上不同的方法共同合成。如采用静电-自组装法合成 g-C₃N₄/ZnO^[67],简单地利用相互间的表面电荷形成静电黏附力,使得 g-C₃N₄ 在 ZnO 表面分布均匀,合成紧密且具有层状的微球结构,界面间较强的相互作用,使得接触面发生弯曲,利于内部无用电荷重组,有效分离电子与空穴,拓宽光吸收范围,且微球结构具有比表面积大、光捕获性效率高等优点^[68]。

4 应 用

Z-型异质结光催化剂由于其独特的结构和载流子转移路线,具有较高的载流子分离效率、较强的氧化还原能力等特点,在光解水产氢^[69-70]、CO₂ 还原、有机物降解、水中重金属离子还原等方面获得广泛应用。

4.1 光解水产氢

图 6 所示为 Z-型异质结光解水产氢产氧机理

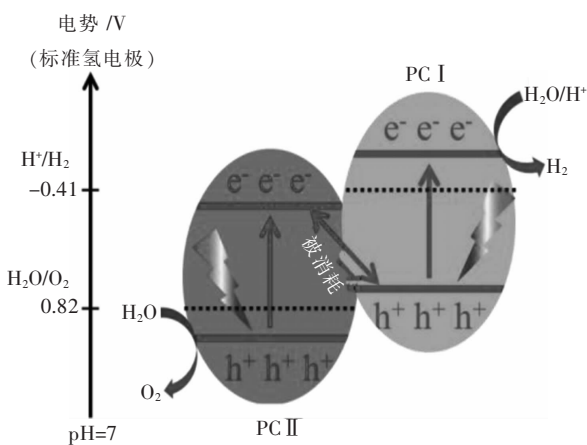


图 6 Z-型异质结光催化产氢机理

Fig. 6 Mechanism diagram of photocatalytic hydrogen production of Z-scheme heterojunction

图。PC II CB 上的电子与 PC I VB 上的空穴被转移消耗后,PC II VB 上的空穴会将 H₂O 氧化为 O₂;PC I CB 上的电子会将 H₂O/H⁺还原为 H₂。光解水产氢产氧要满足最基本的氧化还原电位要求,即 PC I CB 要比 H⁺还原电势更负(相对于氢电极,pH=7);PC II VB 要比 H₂O 氧化电势更正(相对于氢电极,pH=7)。因此,所制备的光催化剂氧化还原电位差至少为 1.23 eV。

表 2 用于光解水产氢产氧的 Z-型异质结光催化剂

Table 2 Hydrogen and oxygen production over Z-scheme heterojunction photocatalysts						
催化剂	类型	合成方法	光源条件	助催化剂	光催化活性	参考文献
Ta ₃ N ₅ -ZnO	直接	沉积法	300 W 氙灯	无	H ₂ 500 μmol/(g·h)	[71]
g-C ₃ N ₄ /MoS ₂ /Ag ₃ PO ₄	直接	静电自组装和离子交换法	LED 白光	无	O ₂ 232.1 μmol/L/(g·h)	[72]
CdS-Ag-TiO ₂	全固态 Z-型	溶剂热法	300 W 氙灯	Pt	H ₂ 1.91 mmol/(g·h)	[73]
ZnO/CdS	直接 Z-型	水热法和化学镀法	350 W 氙灯	无	H ₂ 413 μmol/(g·h)	[74]
CdS/Au/TiO _{1.96} C _{0.04}	全固态 Z-型	光化学沉积法	300 W 氙灯 (λ<455 nm)	Pt	H ₂ 433.2 μmol/h	[75]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₄ NbO ₈ Cl	直接 Z-型	机械法(球磨)	300 W 氙灯 (λ>420 nm)	Pt	H ₂ 287.7 μmol/(g·h)	[76]
ZnO _{1-x} /Zn _{0.2} Cd _{0.8} S	直接 Z-型	机械法(煅烧)	300 W 氙灯 (λ≥420 nm)	Pt	H ₂ 2 518 μmol/h	[77]
TiO ₂ /NiS	直接 Z-型	静电纺丝和水热法	350 W 氙灯	无	H ₂ 655 μmol/(g·h)	[78]
CdS/BiVO ₄	直接 Z-型	静电相互作用	300 W 氙灯 (λ≥420 nm)	Pt	H ₂ 0.57 mmol/h	[79]
CdS/WO ₃	直接 Z-型	沉淀法	500 W 氙灯 (λ>400 nm)	Pt	H ₂ 2 900 μmol/(g·h)	[80]
CoTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	直接 Z-型	原位生长法	300 W 氙灯	Pt	H ₂ 858 μmol/(g·h)	[81]

在 $\text{BiVO}_4\text{-Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 为光催化剂进行光解水制氢机理揭示^[52],PRGO(光还原氧化石墨烯)会接受来自 BiVO_4 的光生电子,进而转移至 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 中与其 VB 上的空穴结合。而 PRGO 的存在克服了在粒子间转移电子和空穴的限制,从而大大提高了光催化活性。此异质结消耗了几乎所有无用的电子与空穴,大大提升了所需电子空穴的分离,并减小其重组,使得制氢效率较纯物质大幅提升。

采用浸渍法合成 $\text{BaZrO}_3\text{-BaTaO}_2\text{N}$ 固溶体,在 I^-/IO_3^- 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原离子对存在下与 PtO_x/WO_3 、金红石相 TiO_2 相结合构成液相 Z-型异质结光催化剂上的产氢和产氧研究表明^[82]:在 Pt、Ru、Rh、Pd、Ir、Au 等助催化剂的作用下,只有在 Pt 才能同时产氢产氧;在 I^-/IO_3^- 作为介质时,Pt/ $\text{BaZrO}_3\text{-BaTaO}_2\text{N}$ 只有与 PtO_x/WO_3 结合才能产氢和产氧;在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 作为介质时,Pt/ $\text{BaZrO}_3\text{-BaTaO}_2\text{N}$ 只有与金红石相 TiO_2 结合才能产氢产氧。表 2 总结了近期用于产氢和产氧的典型 Z-型异质结光催化剂。

4.2 CO_2 还原

将 CO_2 转化成燃料或化学品,理论上可减少化石燃料的消耗,并缓解温室效应^[83-84]。图 7(a)为 Z-型异质结 CO_2 还原机理图,两种半导体材料经光激发后产生电子与空穴,PC I VB 上的空穴与 PC II CB 上的电子被转移消耗;在 PC II VB 上发生氧化反应(一般为 H_2O 氧化产氧);在 PC I CB 上发生 CO_2 还原。同样,对氧化还原电位的要求是还原电势要比 CO_2 还原电势更负,可以根据 CO_2 还原为不同产物所需的电势调整光催化剂的还原电位来得到不同还原产物。表 3 所列为常见 CO_2 还原产物的反应式及电势电位。

表 3 CO_2 还原产物及电势
Table 3 CO_2 reduction products and potential

产物	还原反应	电势/V (标准氢电极, pH=7)
CO	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
HCOOH	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
CH_3OH	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
CH_4	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
C_2H_4	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34

LI 等^[85]报道了在室温、常压可见光驱动下,铁基光催化剂可高效催化 CO_2 还原制 CH_4 。研究团队利用三甲基胺基团功能化的铁四苯基卟啉络合物,采用两步还原法,先将 CO_2 还原成 CO,然后将 CO 还原成 CH_4 。总选择性高达 82%,量子产率为 0.18%。

图 7(b)为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 全固态 Z-型异质结机理图^[86],根据电势电位可以看出,此光催化剂可以将 CO_2 还原为 CH_3OH 、 CH_4 以及 CO。结果显示,最优 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂 CO_2 转化率达 $57.5 \mu\text{mol/g/h}$ 。

采用简单的混合搅拌的方法制备 Ag/TaON-RuBLRu' 直接 Z-型异质结光催化剂^[87],反应机理如图 7(c)。其中 Ru(II)双核络合物(RuBLRu)作用于还原 CO_2 ,将其吸附到 Ag 负载的 TaON (Ag/TaON) 上进行甲醇氧化。通过同位素实验发现, CH_3OH 被氧化为 HCHO,而 CO_2 和部分 HCHO 被还原为 HCOOH。

图 7 (d) 为采用水热法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ 直接 Z-型异质结光催化剂机理图^[88]。研究发现,电子从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 转移到 SnS_2 ,导致两种半导体在平衡状态下形成界面内电场 (IEF),加快电子与空穴的迁移速率。而红外光谱显示在 CO_2 转化过程中有 HCOOH 作为中间产物出现。制备的样品在可见光照射下生成 CH_3OH ,随着 CH_3OH 的产量不断增加,照射 3 h 后 CH_4 开始作为另一种产物出现。此研究发现在 CO_2 还原过程中出现产物的转化,随着还原的进行,中间产物也被还原为最终产物。表 4 总结了 CO_2 还原的全固态 Z-型异质光催化剂。

4.3 有机物降解

近年来,Z-型异质结光催化剂因其优良的化学性能被广泛应用于可见光下对水体中染料^[94-95]、芳香族化合物^[96]、类抗生素^[97]等有害污染物的分解。

在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag/MoS}_2$ 全固态 Z-型异质结光催化剂中^[98],由于其较大的比表面积为反应提供更多的活性位点,在降解罗丹明 B 时,降解率是 Ag/MoS_2 的 9.43 倍、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 的 3.56 倍。

图 8 所示为全固态 Z-型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 降解染料图^[99], Ag_3PO_4 吸收光子产生光生电子和空穴,金属 Ag 的表面由于等离子体共振效应和偶极性质,因此也能吸收可见光产生电子与空穴。等离子体诱导的 Ag 纳米粒子中的电子被运送到 Ag_2MoO_4 的 CB 与 O_2 发生反应,形成 $\cdot\text{O}_2$ -活性物质,进一步氧化有机污染物,而空穴则留在 Ag 纳米粒子中, Ag_3PO_4 中 CB 上的光生电子转移到 Ag 纳米颗粒上,与 Ag 纳米颗粒中的空穴重新结合,而 Ag_3PO_4 的光生空穴停留在 VB

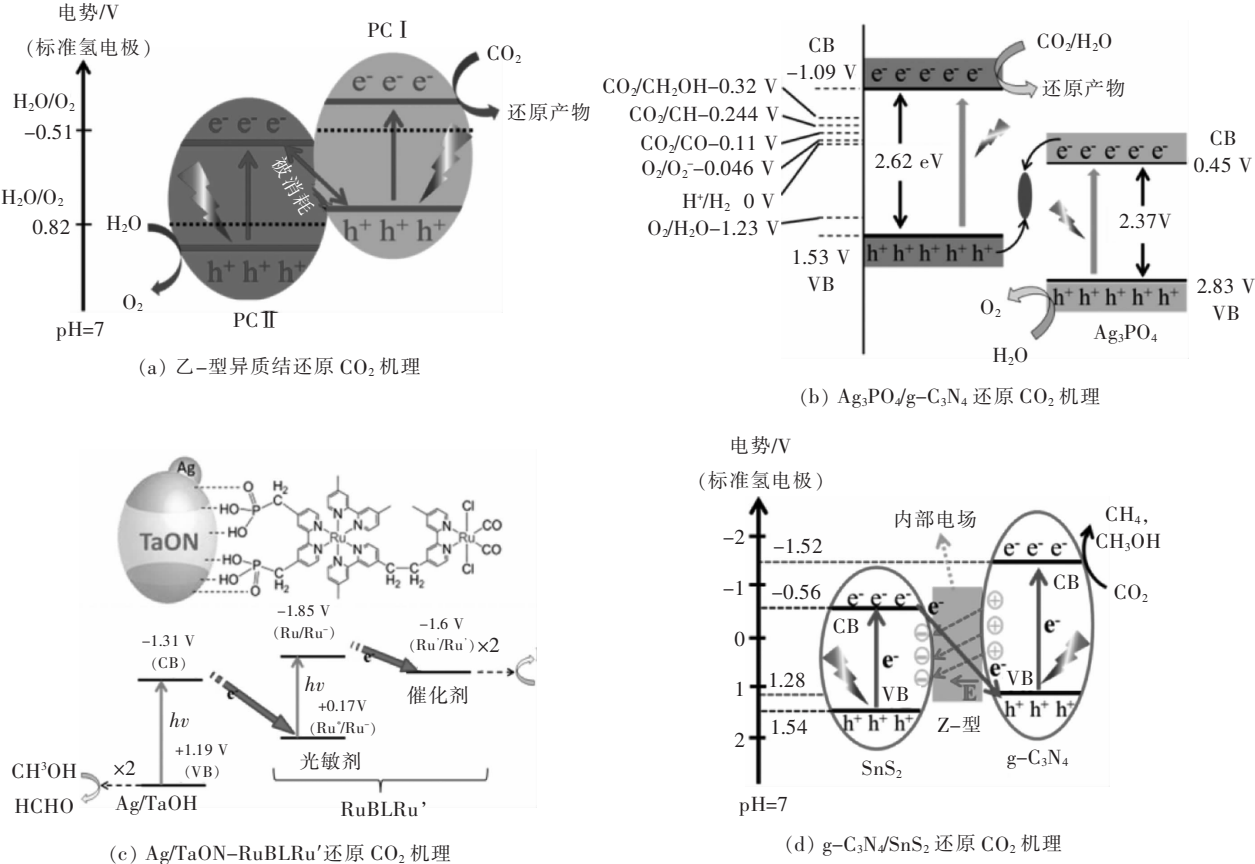


图 7 CO₂ 还原机理^[86-88]

Fig. 7 CO₂ reduction mechanism diagram^[86-88]

表 4 用于 CO₂ 还原的 Z-型异质结光催化剂

Table 4 Reduction of CO ₂ over Z-scheme heterojunction photocatalysts						
催化剂	类型	合成方法	光催化条件	活性	参考文献	
BiOI/g-C ₃ N ₄	直接 Z-型	沉积法	300 W 氙灯 (λ>400 nm)	CO 17.9 μmol/g	[89]	
rGO/InVO ₄ /Fe ₂ O ₃	直接 Z-型	沉淀法	20W LED 白灯	CH ₃ OH 9.8 μmol/g	[90]	
α-Fe ₂ O ₃ /Cu ₂ O	直接 Z-型	沉淀法	300W 氙灯 (λ>400 nm)	CO 5.0 μmol/g	[91]	
g-C ₃ N ₄ /FeWO ₄	直接 Z-型	沉淀法	300W 氙灯	CO 6 μmol/(g·h)	[92]	
g-C ₃ N ₄ /SnS ₂	直接 Z-型	水热法	300W 氙灯 (λ≥420 nm)	CH ₃ OH 2.3 μmol/g CH ₄ 0.64 μmol/g	[88]	
CdS-WO ₃	直接 Z-型	自组装	可见光(λ>400 nm)	CH ₄ 1.02 μmol/(g·h)	[93]	

上，直接氧化染料分子。这有效地形成了 Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄/Ag 全固态 Z-型异质结,促进了光生电子与空穴的分离,降低其复合概率,从而提高了光催化剂的活性和稳定性。表 5 所列其他 Z-型异质结光催

化剂用于有机污染物降解。

4.4 水中重金属 Cr(VI)还原

在 Z-型异质结光催化去除水中重金属离子研究中,几乎都是对 Cr(VI)还原去除的研究^[115-116]。

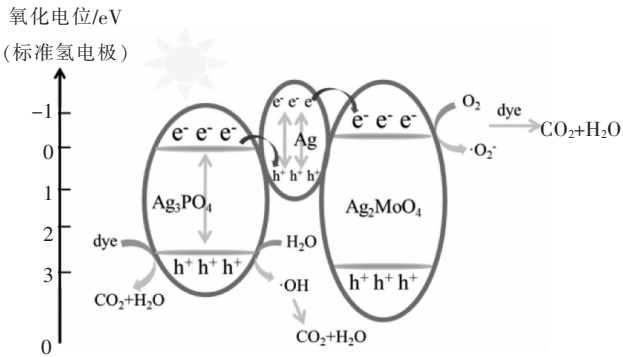


图 8 $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \text{Ag}_2\text{MoO}_4 / \text{Ag}$ 电荷分离转移示意^[99]
Fig. 8 Charge separation and transfer diagram of $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \text{Ag}_2\text{MoO}_4 / \text{Ag}$ ^[99]

例如 $\text{Nb}_{3.49}\text{N}_{4.56}\text{O}_{0.44}/(\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{N}_x\text{O}_{1-x})$ 直接 Z-型异质结光催化剂在模拟阳光照射下 30 min 内完全还原 Cr(VI) ^[117]。 $\text{Nb}_{3.49}\text{N}_{4.56}\text{O}_{0.44}$ 是一种 n 型半导体,其费

米能级相对负,比大多数其他(氧)氮化物的费米能级都要负。与另一种半导体复合后往往会发生能带弯曲,在有效分离光生载流子的同时,保留了最强氧化还原电位,这也符合 Z-型结构的特点。

Chen 等^[118]采用静电自组装的方法,在还原氧化石墨烯(rGO)薄片上构建了一个 $\text{BiOI/Bi}_2\text{S}_3$ 全固态 Z-型异质结,同时进行去除水中的 Cr(VI) 和苯酚。结果表明,在可见光照射下,由于 Cr(VI) 和苯酚之间的协同效应,使得 Cr(VI) 还原和苯酚氧化的效率较高,最佳还原和氧化效率分别达到 73%和 95%。

采用水热法和光还原法合成 Ag/AgBr/BiVO_4 全固态 Z-型光催化剂,同时去除水中 Cr(VI) 和抗生素研究中发现^[119]:所形成的 Z 型异质结扩大光响应范围、促进电子空穴的分离并加速电子空穴向催化剂表面迁移,同时光氧化抗生素与光还原 Cr(VI) 相互促进,达到协同作用,更有效地利用电子与空穴。

表 5 用于降解有机污染物的 Z-型异质结光催化剂
Table 5 Degradation of organic pollutants over Z-scheme heterojunction photocatalysts

催化剂	类型	合成方法	光催化条件	有机污染物类型	参考文献
$\text{Ag/AgBr/g-C}_3\text{N}_4$	全固态 Z-型	沉积沉淀法	300 W 氙灯 (400 nm< λ <680 nm)	罗丹明 B 降解 95% 甲基橙降解 95%	[100]
$\text{BiOI/g-C}_3\text{N}_4$	直接 Z-型	原位转化法	60 W LED 灯 (λ >400 nm)	降解苯酚	[101]
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	直接 Z-型	光沉积法	300 W 氙灯 (λ >400 nm)	降解苯酚	[102]
$\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	直接 Z-型	水热法	400 W 氙灯 (λ >420 nm)	罗丹明 B 降解 100%	[103]
AgI/Ag/AgBr	全固态 Z-型	离子交换法	可见光 (λ >420 nm)	甲基橙降解 97%,	[104]
$\text{MoO}_3/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	直接 Z-型	沉淀法	300 W 氙灯 (λ >420 nm)	甲基橙降解 38.7%	[105]
$\text{SnS}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	直接 Z-型	水热法	5 W LED 灯 (λ >390 nm)	结晶紫降解 82% 环丙沙星降解 90%	[106]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	全固态 Z-型	水相合成	100 W LED 灯	降解亚甲基蓝	[107]
$\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{WS}_2$	直接 Z-型	沉积法	300 W 氙灯 (λ >420 nm)	罗丹明 B 降解 97.8%	[108]
二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	直接 Z-型	自组装法	50 W 荧光灯 (λ >400 nm)	降解罗丹明 B	[109]
$\text{BiO}_{1-x}\text{Br}_x/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	液相 Z-型	溶剂热法	500 W 氙灯 (λ >420 nm)	降解抗生素	[110]
$\text{Cs}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	直接 Z-型	溶剂热法	300 W 氙灯	四氯苯酚降解 98.5%	[111]
$\text{NiTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	直接 Z-型	固相合成	30 W LED	罗丹明 B 降解 52%	[112]
BiOCl-Au-CdS	全固态 Z-型	沉积法	300 W 氙灯	苯酚降解 100%	[113]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	直接 Z-型	沉淀法	500 W 氙灯 (λ >420 nm)	四环素降解 73.8%	[114]

Yu 等^[120]提出通过相变构建 $\text{ZnTiO}_3/\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8/\text{ZnO}$ 三元 Z-型异质结。发现采用溶剂热法制备 ZnTiO_3 前驱体, 再通过对煅烧温度及时间的控制, 使前驱体 ZnTiO_3 在 600~800 °C 发生部分相变: $\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8 + \text{ZnO}$, 形成以 ZnTiO_3 为主要相的 $\text{ZnTiO}_3/\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8/\text{ZnO}$ 三元 Z-型异质结。研究表明: 高温煅烧下相变产生了空位, 提高光响应范围, 载流子数量增多; 三相之间紧密接触, 有利于电荷在体系中转移; Z-型异质结独特的电荷转移方式使光生电子-空穴发生有效分离。以上优点使得在 Cr(VI) 还原中表现出优异的光催化活性, $\text{ZnTiO}_3/\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8/\text{ZnO}$ 还原 Cr(VI) 最佳还原率达 40%, 而纯 ZnTiO_3 还原率为 3%, 还原效果明显提升。

5 结 语

Z-型异质结的研究已经取得了很大的进展, 然而, 光催化反应是一个复杂的过程。Z-型异质结还有如下几个方面需要进一步的研究与解决。①对 Z-型异质结光催化剂机理进一步了解, 从根本上理解界面上载流子的分离和运输, 理解光催化反应的反应途径; ②解决液相 Z-型异质结中逆反应、光屏蔽、副反应等问题; ③开发新的导电介质, 降低全固态 Z-型异质结的应用成本; ④目前 Z-型异质结光催化剂已在光解水产氢、有机污染物的降解等方面有着诸多且较深入的研究, 但是对于 CO_2 的还原、水中其他重金属离子的去除、选择性有机合成等方面的应用还需深入研究; ⑤探索简单有效的 Z-型异质结的构建方法是需要发展的方向。将实验研究与理论模拟相结合, 可望助推 Z-型异质结光催化剂的设计和应用研究。

参考文献:

- [1] BAHKUDIN N N, NAWI M A. Immobilized titanium dioxide/powdered activated carbon system for the photocatalytic adsorptive removal of phenol[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(7): 1532-1541.2.
- [2] MURRAY J, KING D. Climate policy: Oil's tipping point has passed[J]. Nature, 2012, 481(7382): 433.
- [3] KONG L, MU X, FAN X, et al. Site-selected N vacancy of g-C₃N₄ for photocatalysis and physical mechanism[J]. Applied Materials Today, 2018, 13: 329-338.
- [4] MEN G F, LIU Y, WANG J, et al. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: Differences in photoactive mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 321-330.
- [5] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at

- a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [6] YU C, HE H, FAN Q, et al. Novel B-doped BiOCl nanosheets with exposed (001) facets and photocatalytic mechanism of enhanced degradation efficiency for organic pollutants[J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133727.
- [7] YU C, HE H, LIU X, et al. Novel SiO₂ nanoparticle-decorated BiOCl nanosheets exhibiting high photocatalytic performances for the removal of organic pollutants[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(8): 1212-1221.
- [8] YU C, WU Z, LIU R, et al. Novel fluorinated Bi₂MoO₆ nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 1-11.
- [9] YANG K, LI X, YU C, et al. Review on heterophase/homophase junctions for efficient photocatalysis: The case of phase transition construction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(6): 796-818.
- [10] YU C, ZHOU W, ZHU L, et al. Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 1-11.
- [11] TIAN J, WU Z, LIU Z, et al. Low-cost and efficient visible-light-driven $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 @ \text{Ag}_2\text{CO}_3$ microspheres fabricated via an ion exchange route[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(11): 1899-1908.
- [12] PICHAT P. A brief survey of the practicality of using photocatalysis to purify the ambient air (indoors or outdoors) or air effluents[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 770-776.
- [13] REN H, KOSHY P, CHEN W F, et al. Photocatalytic materials and technologies for air purification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 340-366.
- [14] CHA B J, SAQLAIN S, SEO H O, et al. Hydrophilic surface modification of TiO₂ to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 31-38.
- [15] FANG Y, MA Y, ZHENG M, et al. Metal-organic frameworks for solar energy conversion by photoredox catalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 373: 83-115.
- [16] JIN X, YE L, XIE H, et al. Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 349: 84-101.
- [17] PHURUANGRAT A, SIRI S, WADBUA P, et al. Microwave-assisted synthesis, photocatalysis and antibacterial activity of Ag nanoparticles supported on ZnO flowers[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 126: 170-177.
- [18] YIN H, CHEN X, LI G, et al. Sub-lethal photocatalysis bactericidal technology cause longer persistence of antibiotic-resistance mutant and plasmid through the mechanism of reduced fitness cost[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 698-705.
- [19] LEE M, SHAHBAZ H M, KIM J U, et al. Efficacy of UV-TiO₂ photocatalysis technology for inactivation of Escherichia coli K12 on the surface of blueberries and a model agar matrix and

- the influence of surface characteristics[J]. Food Microbiology, 2018, 76: 526–532.
- [20] YAO C, YUAN A, ZHANG H, et al. Facile surface modification of textiles with photocatalytic carbon nitride nanosheets and the excellent performance for self-cleaning and degradation of gaseous formaldehyde[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 144–153.
- [21] BANERJEE S, DIONYSIOU D D, PILLAI S C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176: 396–428.
- [22] FAN Y, ZHOU J, ZHANG J, et al. Photocatalysis and self-cleaning from $\text{g-C}_3\text{N}_4$ coated cotton fabrics under sunlight irradiation[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 699: 146–154.
- [23] NAUFAL B, ULLATTIL S G, PERIYAT P. A dual function nanocrystalline TiO_2 platform for solar photocatalysis and self-cleaning application[J]. Solar Energy, 2017, 155: 1380–1388.
- [24] ZHOU P, YU, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. Advanced Materials, 2014, 26(29): 4920–4935.
- [25] QI K, CHENG B, YU J, et al. A review on TiO_2 -based Z-scheme photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 1936–1955.
- [26] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694.
- [27] 曾德彬, 杨凯, 李笑笑, 等. $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{AgBr}$ 复合光催化剂的制备、表征及其可见光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 51–59.
- [28] LI H, TU W, ZHOU Y, et al. Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges[J]. Advanced Science, 2016.
- [29] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 406–419.
- [30] TACHIBANA Y, VAYSSIERES L, DURRANT J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. Nature Photonics, 2012, 6(8): 511.
- [31] LI K, SU F Y, ZHANG W D. Modification of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen[J]. Applied Surface Science, 2016, 375: 110–117.
- [32] GHOLIPOUR M R, DINH C T, BELAND F, et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting[J]. Nanoscale, 2015, 7(18): 8187–8208.
- [33] HU W, LIN L, ZHANG R, et al. Highly efficient photocatalytic water splitting over edge-modified phosphorene nanoribbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (43): 15429–15436.
- [34] SUN S. Recent advances in hybrid Cu_2O -based heterogeneous nanostructures[J]. Nanoscale, 2015, 7(25): 10850–10882.
- [35] XIAO J, XIE Y, CAO H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation [J]. Chemosphere, 2015, 121: 1–17.
- [36] BARBER, JAMES. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 38(1): 185–196.
- [37] UMENA Y, KAWAKAMI K, SHEN J R, et al. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of $1.9\text{\AA}$ [J]. Nature, 2011, 473: 55–60.
- [38] LI H, TU W, ZHOU Y, et al. Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future Challenges[J]. Advanced Science, 2016.
- [39] LIU S, YANG M Q, Tang Z R, et al. A nanotree-like CdS/ZnO nanocomposite with spatially branched hierarchical structure for photocatalytic fine-chemical synthesis[J]. Nanoscale, 2014, 6 (13): 7193.
- [40] ZHANG L J, LI S, LIU B K, et al. Highly efficient CdS/WO_3 photocatalysts: Z-scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3724–3729.
- [41] 时晓羽, 李会鹏, 赵华. 全固态 Z-Scheme 光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进展[J]. 分子催化, 2019(4): 391–396.
- [42] PATNAIK S, SWAIN G, PARIDA K. Highly efficient charge transfer through double Z-scheme mechanism by Cu promoted $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid nanocomposite with superior electrochemical and photocatalytic performance[J]. Nanoscale, 2018: 10.1039. C7NR09049H.
- [43] BARD A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors [J]. Journal of Photochemistry, 1979, 10(1): 59–75.
- [44] SAYAMA K, ABE R, ARAKAWA H, et al. Decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction over a Pt-TiO_2 photocatalyst in NaNO_2 and Na_2CO_3 aqueous solution[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(2): 96–99.
- [45] SASAKI Y, KATO H, KUDO A. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ and $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-scheme photocatalyst system [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(14): 5441–5449.
- [46] KATO H, SASAKI Y, SHIRAKURA N, et al. Synthesis of highly active rhodium-doped SrTiO_3 powders in Z-scheme systems for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(39): 12327.
- [47] ZHAO W, MAEDA K, ZHANG F, et al. Effect of post-treatments on the photocatalytic activity of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ for the hydrogen evolution reaction [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(24): 12051.
- [48] MAEDA K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(7): 1486–1503.
- [49] LI H, QUAN X, CHEN S, et al. Ferroelectric-enhanced Z-schematic electron transfer in $\text{BiVO}_4\text{-BiFeO}_3\text{-CuInS}_2$ for efficient photocatalytic pollutant degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 591–599.
- [50] 陈博才, 沈洋, 魏建红, 等. 基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Z-型光催化体系研究进展[J]. 物理化学学报, 2016(6): 1371–1382.
- [51] CHEN F, YANG Q, LI X, et al. Hierarchical assembly of graphene-bridged $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ (040) Z-scheme photocatalyst: an efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with

- enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 330–342.
- [52] IWASE A, NG Y H, ISHIGURO Y, et al. Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(29): 11054–11057.
- [53] LI X, YAN X, LU X, et al. Photo-assisted selective catalytic reduction of NO by Z-scheme natural clay based photocatalyst: Insight into the effect of graphene coupling [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 59–68.
- [54] LI H, TU W, ZHOU Y, et al. Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(11): 1500389.
- [55] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10): 782.
- [56] XU Q, ZHANG L, YU J, et al. Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042–1063.
- [57] WANG X, LIU G, CHEN Z G, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures[J]. *Chemical Communications*, 2009(23): 3452–3454.
- [58] YU J, WANG S, LOW J, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄–TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(39): 16883–16890.
- [59] ZHOU D, CHEN Z, YANG Q, et al. Facile Construction of g-C₃N₄ Nanosheets/TiO₂ Nanotube Arrays as Z-Scheme Photocatalyst with Enhanced Visible - Light Performance[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(19): 3064–3073.
- [60] LIU X, CHEN N, LI Y, et al. A general nonaqueous sol-gel route to g-C₃N₄-coupling photocatalysts: the case of Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photodegradation toward RhB under visible-light[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39531.
- [61] LIU J, CHENG B, YU J. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(45): 31175–31183.
- [62] BAI S, JIANG J, ZHANG Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 2893–2939.
- [63] SHAO B, LIU X, LIU Z, et al. A novel double Z-scheme photocatalyst Ag₃PO₄/Bi₂S₃/Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 730–745.
- [64] CONG Y, GE Y, ZHANG T, et al. Fabrication of Z-Scheme Fe₂O₃–MoS₂–Cu₂O ternary nanofilm with significantly enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(3): 881–890.
- [65] ZENG D, YANG K, YU C, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 449–463.
- [66] HAN T, CHEN Y, TIAN G, et al. Hydrogenated TiO₂/SrTiO₃ porous microspheres with tunable band structure for solar-light photocatalytic H₂ and O₂ evolution [J]. *Science China Materials*, 2016, 59(12): 1003–1016.
- [67] NIE N, ZHANG L, FU J, et al. Self-assembled hierarchical direct Z-scheme g-C₃N₄/ZnO microspheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 12–22.
- [68] 刘仁月, 吴榛, 白羽, 等. 微米球光催化剂在环境净化及能源转化的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(6): 41–45.
- [69] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2285–2302.
- [70] WANG Q, HISATOMI T, JIA Q, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1% [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(6): 611.
- [71] LIANG Y H, LIAO M W, MISHRA M, et al. Fabrication of Ta₃N₅/ZnO direct Z-scheme photocatalyst for hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (35): 19162–19167.
- [72] TIAN L, YANG X, CUI X, et al. Fabrication of dual direct Z-scheme g-C₃N₄/MoS₂/Ag₃PO₄ photocatalyst and its oxygen evolution performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 9–17.
- [73] ZHAO W, LIU J, DENG Z, et al. Facile preparation of Z-scheme CdS–Ag–TiO₂ composite for the improved photocatalytic hydrogen generation activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(39): 18232–18241.
- [74] WANG S, ZHU B, LIU M, et al. Direct Z-scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 19–26.
- [75] YUN H J, LEE H, KIM N D, et al. A combination of two visible-light responsive photocatalysts for achieving the Z-scheme in the solid state[J]. *ACS nano*, 2011, 5(5): 4084–4090.
- [76] YOU Y, WANG S, XIAO K, et al. Z-scheme g-C₃N₄/Bi₄NbO₈Cl heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16219–16227.
- [77] GUO H L, DU H, JIANG Y F, et al. Artificial photosynthetic Z-scheme photocatalyst for hydrogen evolution with high quantum efficiency[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 121(1): 107–114.
- [78] XU F, ZHANG L, CHENG B, et al. Direct Z-scheme TiO₂/NiS core-shell hybrid nanofibers with enhanced photocatalytic H₂-production activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12291–12298.
- [79] ZOU L, WANG H, WANG X. High efficient photodegradation and photocatalytic hydrogen production of CdS/BiVO₄

- heterostructure through Z-scheme process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(1): 303–309.
- [80] ZHANG L J, LI S, LIU B K, et al. Highly efficient CdS/WO₃ photocatalysts: Z-scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3724–3729.
- [81] YE R Q, FANG H B, ZHENG Y Z, et al. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts with enhanced H₂ evolution: Z-scheme photocatalytic mechanism insight[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22): 13879–13889.
- [82] MAEDA K, LU D, DOMEN K. Solar-driven Z-scheme water splitting using modified BaZrO₃-BaTaO₃N solid solutions as photocatalysts[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(5): 1026–1033.
- [83] IWASE A, YOSHINO S, TAKAYAMA T, et al. Water splitting and CO₂ reduction under visible light irradiation using Z-scheme systems consisting of metal sulfides, CoOx-loaded BiVO₄, and a reduced graphene oxide electron mediator[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (32): 10260–10264.
- [84] ARESTA M, DIBENEDETTO A, ANGELINI A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂[J]. Chemical Reviews, 2013, 114(3): 1709–1742.
- [85] LI X D, SUN Y F, XU J Q, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers[J]. Nature Energy, 2019, 4(8): 690–699.
- [86] HE Y, ZHANG L, TENG B, et al. New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 49(1): 649–656.
- [87] SEKIZAWA K, MAEDA K, DOMEN K, et al. Artificial Z-scheme constructed with a supramolecular metal complex and semiconductor for the photocatalytic reduction of CO₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(12): 4596–4599.
- [88] DI T, ZHU B, CHENG B, et al. A direct Z-scheme g-C₃N₄/SnS₂ photocatalyst with superior visible-light CO₂ reduction performance[J]. Journal of Catalysis, 2017, 352: 532–541.
- [89] WANG J C, YAO H C, FAN Z Y, et al. Indirect Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photoreduction CO₂ activity under visible light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 3765–3775.
- [90] KUMAR A, PRAJAPATI P K, PAL U, et al. Ternary rGO/InVO₄/Fe₂O₃ Z-scheme heterostructured photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8201–8211.
- [91] WANG J C, ZHANG L, FANG W X, et al. Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(16): 8631–8639.
- [92] BHOSALE R, JAIN S, VINOD C P, et al. Direct Z-Scheme g-C₃N₄/FeWO₄ nanocomposite for enhanced and selective photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6): 6174–6183.
- [93] JIN J, YU J, GUO D, et al. A Hierarchical Z-scheme CdS-WO₃ photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity [J]. Small, 2015, 11(39): 5262–5271.
- [94] WU F, LI X, LIU W, et al. Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂ nanoheterojunctions [J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 60–70.
- [95] HE Y, ZHANG L, FAN M, et al. Z-scheme SnO₂-x/g-C₃N₄ composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO₂ reduction [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 137: 175–184.
- [96] JO W K, SELVAM N C S. Z-scheme CdS/g-C₃N₄ composites with RGO as an electron mediator for efficient photocatalytic H₂ production and pollutant degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 913–924.
- [97] XIE Z, FENG Y, WANG F, et al. Construction of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 96–104.
- [98] LU D, WANG H, ZHAO X, et al. Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/MoS₂ ternary photocatalysts for organic pollutant degradation and production of hydrogen[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(2): 1436–1445.
- [99] TANG H, FU Y, CHANG S, et al. Construction of Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ Z-scheme heterogeneous photocatalyst for the remediation of organic pollutants [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 337–347.
- [100] YANG Y, GUO W, GUO Y, et al. Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271: 150–159.
- [101] HE R, CHENG K, WEI Z, et al. Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 964–972.
- [102] HE R, ZHOU J, FU H, et al. Room-temperature in situ fabrication of Bi₂O₃/g-C₃N₄ direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 273–282.
- [103] WANG F, LI W, GU S, et al. Facile fabrication of direct Z-scheme MoS₂/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst with superior photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 335: 140–148.
- [104] LIN H, CA J, LUO B, et al. Synthesis of novel Z-scheme AgI/Ag/AgBr composite with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2012, 21: 91–95.
- [105] LI W, CHEN J, GUO R, et al. Facile fabrication of a direct Z-scheme MoO₃/Ag₂CrO₄ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic performance[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(21): 15967–15979.
- [106] LIU H, DU C, BAI H, et al. Fabrication of plate-on-plate Z-

- scheme $\text{SnS}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(15): 10743–10757.
- [107] ŠUTKA A, VANAGS M, JOOST U, et al. Aqueous synthesis of Z-scheme photocatalyst powders and thin-film photoanodes from earth abundant elements[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2606–2615.
- [108] WU X F, LI H, PAN J C, et al. Designing visible-light-driven direct Z-scheme $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{WS}_2$ heterojunction to enhance photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(17): 14874–14882.
- [109] QIAO Q, HUANG W Q, LI Y Y, et al. In-situ construction of 2D direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ homojunction with high photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(23): 15882–15894.
- [110] DING J, DAI Z, QIN F, et al. Z-scheme $\text{BiOI-xBr}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ photocatalyst with rich oxygen vacancy as electron mediator for highly efficient degradation of antibiotics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 281–291.
- [111] HEZAM A, NAMRATHA K, PONNAMMA D, et al. Direct Z-scheme $\text{Cs}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ heterostructures as efficient sunlight-driven photocatalysts[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 12260–12269.
- [112] HUANG Z, ZENG X, LI K, et al. Z-scheme $\text{NiTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performances under visible LED light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(47): 41120–41125.
- [113] LI Q, GUAN Z, WU D, et al. Z-scheme BiOCl-Au-CdS heterostructure with enhanced sunlight-driven photocatalytic activity in degrading water dyes and antibiotics [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6958–6968.
- [114] LI C, YU S, CHE H, et al. Fabrication of Z-scheme heterojunction by anchoring mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for degrading tetracycline hydrochloride in water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (12): 16437–16447.
- [115] 熊威, 葛建华, 陈羽冲, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 Cr(VI) 研究进展[J]. *广州化工*, 2018, 46(1): 12–14.
- [116] WIEDERHOLD J G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 2606–2624.
- [117] ZHOU Y, CHEN G, YU Y, et al. A new oxynitride-based solid state Z-scheme photocatalytic system for efficient Cr(VI) reduction and water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 176–184.
- [118] CHEN A, BIAN Z, XU J, et al. Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol contaminants using Z-scheme bismuth oxyiodide/reduced graphene oxide/bismuth sulfide system under visible-light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 659–666.
- [119] CHEN F, YANG Q, WANG Y, et al. Efficient construction of bismuth vanadate-based Z-scheme photocatalyst for simultaneous Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation under visible light: Kinetics, degradation pathways and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 157–170.
- [120] YU C, CHEN F, ZENG D, et al. A facile phase transformation strategy for fabrication of novel Z-scheme ternary heterojunctions with efficient photocatalytic properties [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(16): 7720–7733.