基于 g-C₃N₄ 的 Z 型光催化体系研究进展

陈博才 沈 洋 魏建红* 熊 锐 石 兢

(武汉大学物理科学与技术学院, 人工微纳结构教育部重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 导电聚合物型光催化材料 g-C₃N₄ 有着独特的电子结构、稳定的化学性能和显著的可见光催化活性。基于 g-C₃N₄ 的 Z 型光催化体系(Z-g-C₃N₄) 的催化效率高、电子-空穴复合率低而备受关注, 在光催化领域展现出了巨大的应用潜力。本文阐述了 Z-g-C₃N₄ 型光催化反应体系的作用机理, 综述了 Z-g-C₃N₄ 在光催化领域的研究进展, 介绍了 Z-g-C₃N₄ 在产氢、转化 CO₂、降解有机物等光催化领域的应用, 讨论了 pH 值、导电介质等因素对 Z-g-C₃N₄ 光催化性能的影响。最后指出了 Z-g-C₃N₄ 光催化体系在研究过程中面临的问题和研究方向。

关键词: g-C₃N₄; Z 型; 光催化体系; 电荷传输; 研究进展

中图分类号: O643

Research Progress on g-C₃N₄-Based Z-Scheme Photocatalytic System

CHEN Bo-Cai SHEN Yang WEI Jian-Hong* XIONG Rui SHI Jing

(Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a promising photocatalyst because of its low cost, high stability, and visible-light-induced photocatalytic activity. Z-scheme photocatalysts based on g-C₃N₄ (Z-g-C₃N₄) have attracted considerable attention because of their lower recombination rate of electron-holes and higher catalytic efficiency. In this review, the reaction mechanism of Z-scheme photocatalysis and the recent progress in Z-g-C₃N₄ are introduced and reviewed. The applications of Z-g-C₃N₄, such as water splitting and CO₂ reduction, are presented. The key factors that affect the photocatalytic performance, such as pH and the presence of electron mediators, are discussed. Moreover, the current challenges are described and the future development of Z-g-C₃N₄ is forecast.

Key Words: g-C₃N₄; Z-scheme; Photocatalytic system; Charge transfer; Research progress

1 引 言

随着工业的飞速发展, 化石燃料(如煤、石油、天然气等)被过度开采利用, 导致了严重的环境污染和能源危机。据文献报道, 有限石油的储量将在今后的 50 年里消耗殆尽¹。因此, 寻求一种可以替代化石燃料的可再生能源迫在眉睫。太阳能作为一种清洁能源, 取之不尽, 用之不竭,

是一种廉价可得的可再生能源², 开发利用太阳能具有重要意义。氢能源具有高热值、燃烧无污染等优点^{3,4}, 吸引了大量的科学研究者。半导体光催化剂作为一种环境友好型材料, 利用太阳能制造氢能源, 巧妙地将二者结合在一起, 有望解决工业带来的环境问题和能源危机⁵⁻⁸。光催化剂在光解水产氢⁹⁻¹¹、还原 CO₂¹²⁻¹⁴、分解有害气体¹⁵⁻¹⁷、降

Received: January 6, 2016; Revised: March 14, 2016; Published on Web: March 15, 2016.

*Corresponding author. Email: jhwei@whu.edu.cn; Tel: +86-27-68754613.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51272185) and National Key Basic Research Program of China (973) (2012CB821404).

国家自然科学基金(51272185)和国家重点基础研究发展计划(973) (2012CB821404)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

解有机物¹⁸⁻²⁰等方面有着巨大应用潜力。

迄今为止, TiO_2 被公认为是最有潜力的光催化剂之一, 其光催化作用机理的研究也最为广泛²¹。1972年Fujishima与Honda²²报道了 TiO_2 单晶电极光解水产氢, 从此半导体光催化材料的研究步入新的篇章。 TiO_2 化学稳定性好, 无毒无害, 但其电子-空穴复合率高, 能带间隙较宽, 仅能响应紫外区域的波段^{23,24}, 严重限制了其应用范围。近年来, 一种新型的可见光响应半导体光催化材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 受到了广泛的关注²⁵⁻²⁷。2009年Wang等²⁸首次报道了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光区域光解水产氢, 此后大量文献对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 体系的研究进行了报道。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成方法简单、制备成本低, 三聚氰胺、二氰二胺、尿素等原料仅通过简单的煅烧就可制得催化性能较好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ²⁹⁻³¹。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能隙位置独特, 能够在可见光下完成对半导体要求较高的光催化反应, 吸引了大量的研究者。但由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 激子结合能高、结晶度低, 使得光生电子-空穴对难以分离, 光生载流子迁移率小, 导致光催化过程量子效率偏低。科学工作者们对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行了大量的改性研究, Wang等³²以BmimBF₄和二氰二胺为原料

合成了B、F共掺型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 拓宽了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光区域的吸收范围, 增强了其在紫外-可见光区域的光吸收能力, 提高了其对有机物选择性氧化的几率。Zhang等³³采用煅烧法将石墨烯插入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间, 石墨烯与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的 $\pi-\pi$ 作用, 大幅度提升了材料的光电性能。Liu课题组³⁴在450 °C条件下, 将 H_2S 气流通入载有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的管式炉中, 制备出了硫掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。掺硫后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带位置升高, 带隙宽度变窄, 在一定范围的光照条件下, 其产氢性能远优于未改性的样品。大量的改性研究使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的性能有了较大的提升, 但其可见光利用范围依然有很大的拓展空间, 仅通过掺杂改性也无法解决 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 自身电子-空穴容易复合的问题。克服半导体的自身因素限制问题, 必须从两方面着手: 一方面, 减小半导体的禁带宽度, 可以拓宽光谱响应范围。另一方面, 使导带电势更负, 价带电势更正, 在热力学上更有利于光催化体系中的氧化还原反应³⁵。然而这两点是相悖的, 第一点要求带隙变窄; 第二点中导带电势更负, 价带电势更正会使得带隙变宽。对于单组分的光催化剂而言, 不可能同时做到以上两点, 新型人工Z型光催化材料, 由多组分构成, 能同时满足以上两点要求。

Z型光催化反应体系因其电荷传输机理类似于自然界中绿色植物的光合作用而得名³⁶, 由两个光反应系统组成, 光反应系统I (photosystem I, 记为PS I)和光反应系统II (photosystem II, 记为PS II)。Z型光催化剂以导电介质在溶液中的存在状态又可

陈博才, 武汉大学物理科学与技术学院, 硕士研究生。研究方向: 半导体光催化材料的改性研究。

沈洋, 武汉大学物理科学与技术学院, 硕士研究生。研究方向: 半导体光催化材料在污水净化方面的应用。

魏建红, 武汉大学物理科学与技术学院副教授, 博士生导师。主要从事有机-无机纳米复合材料、光催化材料、电磁流变材料及材料的腐蚀与防护性能研究。

熊锐, 武汉大学物理科学与技术学院教授, 博士生导师。主要从事无机、有机半导体材料及其掺杂体系的光催化及稀磁特性; 双钙钛矿结构材料的高介电性、电荷分布及电荷转移性能研究等。

石兢, 武汉大学物理科学与技术学院教授, 博士生导师。主要研究方向: 能源材料中高效热电材料的设计及性能优化, 光催化材料及强场电绝缘材料的老化与击穿机理研究等。

分为两类, 离子态 Z 型光催化剂和固态 Z 型光催化剂, 不含导电介质的体系归纳为固态类。Z 型光催化体系研究历程中, 由于氧化还原电子介体缺陷的缘故, 离子态 Z 型光催化剂逐渐被固态 Z 型光催化剂所取代。其独特的能隙结构和电荷传输方式使得电子与空穴在空间上分离开来, 光催化过程中电子空穴复合率低³⁷, 表现出强氧化还原性, 吸引了大量的科学研究者。 $g-C_3N_4$ 与另一光催化剂复合构成 Z 型结构后, 克服了 $g-C_3N_4$ 原本存在的电子-空穴复合率高、循环稳定性能差等问题, 表现出了更加优异的光催化性能。Z- $g-C_3N_4$ 是固态 Z 型光催化剂中一类典型代表, 该体系的光催化剂在光解水产氢、还原 CO_2 、分解有机物等方面表现出了优异的光催化性能。近年来大量的文献报道了 Z- $g-C_3N_4$ 光催化体系^{38,39}, 本文着重介绍了 Z 型光催化反应体系的机理以及 Z- $g-C_3N_4$ 光催化剂在光解水、还原 CO_2 等方面的应用, 并讨论了 pH 值、结构等因数对光催化性能的影响, 指出了该领域今后可能的研究方向。

2 Z 型光催化反应体系的机理

自然界中, Z 型光反应系统是植物光合作用光反应阶段的重要组成部分, 由两个光化学反应和一系列的中间酶促氧化还原反应组成^{40,41}。电子的传递过程如图 1 所示, 首先, 叶绿素 P680 (PS II) 在光照射下成激发态 $P680^*$, 水分子在叶绿素 P680 上发生氧化反应生成 O_2 , 在细胞色素、蛋白酶等的作用下, 电子由 $P680^*$ 转移至叶绿素 P700 (PS I), 叶绿素 P700 光照激发后, 产生的光生电子最终在酶的作用下与 $NADP^+$ 结合生成还原型辅酶 II (NADPH)⁴², 用以还原 CO_2 合成碳氢氧化合物。电子的转移过程在图中构成类似英文字母 Z 的形状, 故而称之为 Z 型。光合作用中 Z 型光反应的产氧和生成 NADPH 分别发生在两个不同的部位, 人工 Z 型光催化剂模仿其特点, 构造了 PS I 与 PS II 反应体系, 有效的避免电子与空穴的快速复合。

在人工 Z 型光催化体系中, PS I 和 PS II 分别由两光催化剂构成, 两半导体之间通过能级结构耦合, 光催化性能优于单一组分的光催化剂。离子态 Z 型光催化体系是较早研究的 Z 型光催化体系, 其反应依靠氧化还原电子介体的电荷传输, 常见的氧化还原电子介体有如下几类: Fe^{3+}/Fe^{2+} ^{43,44}、

图 1 植物光合作用过程中电子的“Z 型”传递机理图⁴²

Fig.1 Z-scheme of electron transport mechanism in plant photosynthesis progress⁴²

ADP: adenosine diphosphate; ATP: adenosine triphosphate; PC: plastocyanin; A_0 : phyloquinone; A_1 : vitamin K_1 ; F_x , F_A/F_B : primary electron acceptor of PS I; FD: ferredoxin; $NADP^+$: nicotinamide adenine dinucleotide phosphate

图2 离子态Z型光催化反应电荷传递示意图

Fig.2 Electron transfer schematic diagram for ionic-state Z-scheme in photocatalytic reaction
CB: conduction band; VB: valence band

IO_3^-/I^- ^{45,46}、 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ ⁴⁷。离子态Z型光催化反应的电荷传递机理如图2所示。PS II的价带受到光激发，电子跃迁至导带处，PS II价带处的空穴可以将 H_2O 氧化为 O_2 ，并产生氢离子。PS II导带处的激发态电子与氧化还原电子介质中的高价态离子反应，而被消耗。PS I的价带受到光激发，电子跃迁到导带处将 H^+ 还原为氢气。PS I价带的空穴与氧化还原电子介质中的低价态离子反应生成高价态离子。以 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ 为例，PS II导带处激发态电子与 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ 反应生成 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ ，PS I的价带空穴与 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 反应生成 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ ⁴⁷。可以用如下方程进行表述：

固态Z型光催化体系与离子态Z型光催化体系的催化机理又有所差异，固态Z型光催化体系不含氧化还原电子介质，电荷直接通过界面传输，缩短了传输距离，提高了光催化效率。固态Z型光催

化剂可分为两类(图3)，无导电介质的光催化剂(图3(a))和有导电介质的光催化剂(图3(b))。如图3(b)所示，在光照条件下，PS I和PS II的价带留下光生空穴，电子被激发到PS I和PS II的导带上。PS II价带上的光生空穴有很强的氧化能力，能够氧化水、有机污染物等^{48,49}。PS II导带上的电子与PS I价带的空穴在导电介质上湮灭。PS I导带处的激发态电子有很强的还原能力，能产氢，还原 CO_2 等^{50,51}。无导电介质的Z型光催化剂电荷传输机理和上述相似。Z型光催化材料较之传统的异质结纳米复合光催化材料往往具有更强的氧化还原能力。这是因为异质结型光催化材料的氧化反应和还原反应分别发生在PS I和PS II的价带及导带上，虽有利于光生电子和空穴的分离，但PS I的价带位置相对于PS II靠上，氧化能力减弱；PS II的导带位置相对于PS I靠下，还原能力减弱。因此，异质结光催化材料相对于PS I、PS II随拓宽了它们的光响应范围，但导致它们相应的氧化、还原能力下降。复合Z型光催化材料既能保证宽的光响应范围，又能提高PS I及PS II的氧化、还原能力，因而显示出更强的应用前景。

Z型光催化体系对PS I和PS II的能隙有一定要求，PS II的导带电势必须要比PS I的价带电势低，两者的导带、价带电势要有一定范围的落差。PS II的价带电势越正，Z型光催化体系的氧化能力越强；PS I的导带电势越负，Z型光催化体系的还原能力越强。

随着人们对Z型光催化反应的进一步了解，离子态Z型光催化反应体系逐渐被取代，这是由于其如下几个弊端造成：(a) 容易发生副反应，氧化还原电子介质中的高价态离子容易与PS I的导带电子

图3 全固态Z型光催化反应电荷传递示意图

Fig.3 Electron transfer schematic diagram for all-solid-state Z-scheme photocatalytic reaction
(a) no electron mediator in the system; (b) with electron mediator in the system

发生反应, 同理, 氧化还原电子介体中的低价态离子也会发生类似的反应⁵²; (b) 半导体光吸收减少, 氧化还原电子介体吸收了部分入射光; (c) 应用范围狭窄, 仅限于光解水一类^{52,53}; (d) 不能按比例产氢和产氧⁵⁴; (e) 光解水时逆反应程度高。随着研究的深入, 人们开发了不含氧化还原电子介体的固态 Z 型光催化剂, 固态 Z 型光催化体系能很好的克服上述离子态 Z 型光催化反应中存在的大多数的问题。在固态 Z 型光催化反应体系中, 电荷直接通过界面接触传输, 缩短了传输距离, 降低了副反应的发生几率, 提高了可见光利用率和光催化效率, 其应用领域不仅仅限于光解水。故而, 离子态 Z 型光催化剂逐渐被固态 Z 型光催化剂所取代。在 Z-g-C₃N₄ 体系中, 由于 g-C₃N₄ 导带价带位置相对较高, PS I 组分一般由 g-C₃N₄ 构成。Z-g-C₃N₄ 的电荷传递机理与上述固态 Z 型光催化体系电荷传递机理类似, 在下部分会用实例进行详细的介绍。

3 Z-g-C₃N₄ 光催化剂的应用

Z-g-C₃N₄ 光催化剂在光解水、还原 CO₂、分解有害气体、降解有机物等方面有着优异的光催化性能和广阔的商业应用前景, 大量的文献报道了 Z-g-C₃N₄ 在光催化领域的应用。基于篇幅限制, 表 1 仅列举了部分 Z-g-C₃N₄ 光催化体系在催化领域的应用^{39,55-76}。

3.1 光分解水

氢气是清洁能源, 燃烧过程中不产生有毒有害气体, 有很高的能量密度⁷⁶⁻⁷⁸。因此, 氢能源有望取代化石燃料成为下一代核心能源⁷⁹。当前, 氢气的主流制备途径是传统的碳氢化合物反应法⁸⁰, 这类制备方法消耗了大量的能量, 排出了大量的废气, 如 CO₂ 和 CO 等, 无法做到清洁、可持续性利用。半导体光催化剂在水溶液条件下, 太阳能光照产氢, 清洁无污染, 受到了广大研究者的青睐。Z-g-C₃N₄ 光催化剂在光解水产氢中表现出了优异的性能。

Z-g-C₃N₄ 光催化体系中, 光分解水产氢和产氧分别发生在 PS I 的导带和 PS II 的价带上, 可以由如下三个光化学方程进行表述。

光生电子在 PS I 的导带上将 H⁺ 还原为 H₂:

光生空穴在 PS II 的价带上氧化 H₂O 产生 O₂:

总反应:

水分解反应属于“上坡反应”, 在水分解的过程中标准吉布斯自由能正向变化 +237.46 kJ·mol⁻¹⁸¹, 使得反应不能自发进行。Z-g-C₃N₄ 光催化体系将反应分为两步, 每一步需要的能量较总反应能量小得多, 使得反应更容易发生。Katsumata 等⁸²通过简单的焙烧法制备出了无导电介质的 Z 型光催化剂 WO₃/g-C₃N₄, WO₃ 颗粒分散在光滑的 g-C₃N₄ 表面。WO₃ (10%(w))/g-C₃N₄ 的光致发光光谱在 450 nm 处峰值明显比 g-C₃N₄ 的低, 表明形成 Z 型结构后, 光生电子和空穴在 g-C₃N₄ 表面的复合率降低。电子空穴复合率的结果与产氢的结果一致, WO₃ (10% (w))/g-C₃N₄ 在可见光下的产氢速率为 66 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 而纯 g-C₃N₄ 的产氢速率只有 27 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Z 型结构的 WO₃ (10% (w))/g-C₃N₄ 在循环实验中也表现出了更强的稳定性。

与上述无导电介质光催化剂相比, 有导电介质的 Z-g-C₃N₄ 光催化剂同样表现出了优异的光催化性能。Li 等⁷⁴采用三步法合成了 g-CNS/Au/CdS 的 Z 型光催化剂(氮掺杂 g-C₃N₄ 记为 g-CNS), 在可见光照射下, CdS 导带上的光生电子转移至 Au 上, 与此同时 g-CNS 价带上的光生空穴传递至 Au 与光生电子发生湮灭。g-CNS 导带上的电子表现出强还原能力, 将 H⁺ 还原为 H₂。纯 g-CNS 和 CdS 在可见光照射下, 5 h 的氢气产量分别为 15.4 和 126.5 μmol。两者复合加入导电介质构成 Z 型的光催化剂后, 5 h 可见光下氢气的产量高达 530 μmol, Z 型结构大幅度提升了半导体光催化剂的光解水性能。

目前已有大量文献报道了 Z-g-C₃N₄ 光催化剂在模拟可见光或太阳光条件下光解水, 如 Z 型 WO₃-C₃N₄ 复合体系^{39,69}, AgPO₄-C₃N₄ 复合体系^{75,83}。人们对该体系光解水机理的研究也越来越深入。

3.2 分解有害气体、降解有机物

3.2.1 分解有害气体

随着人们对生活品质的要求不断提高, 空气污染越来越严重(装修污染、建筑污染、汽车尾气排放等等), 导致了各种疾病的高频产生^{84,85}, 半导体光催化剂在空气净化方面有着广泛的应用⁸⁶。甲醛是典型的室内有害气体, 容易引发皮肤病、呼吸道疾病、白血病等⁸⁷, 但房屋装修不可避免地会产生大量的甲醛。Yu 等⁵⁵合成了 Z 型 g-C₃N₄/TiO₂ 光

表1 目前报道的部分 Z-g-C₃N₄ 在光催化领域的应用Table 1 Summary of the application of Z-g-C₃N₄ in the photocatalytic field so far

PS I (available wavelength/nm)	PS II (available wavelength/nm)	Light source (wavelength/nm)	Electron mediator	Application	Activity	Ref.
g-C ₃ N ₄ (< 460)	TiO ₂ (< 387)	15 W UV lamp 365		De ^a (HCHO)	$\eta_{\text{HCHO}}^b = 94\%$ (1 h)	55
g-C ₃ N ₄ (< 460)	Ti ³⁺ /TiO ₂ (< 410)	11 W INC ^c lamp (420–800)		De (phenol)	$\eta_{\text{phenol}}^b = 74\%$ (7 h)	56
g-C ₃ N ₄ (< 464)	WO ₃ (< 461)	LED (ca 435)		De (C ₂ H ₅ OH)	at least 600×10^{-6} acetaldehyde (48 h)	39
g-C ₃ N ₄ (< 460)	Ag ₃ PO ₄ (< 530)	300 W Xe lamp (300–800)		De (ethylene)	$\eta_{\text{C}_2\text{H}_4}^b \approx 100\%$ (3 h)	57
g-C ₃ N ₄ (< 460)	ZnO (< 387)	300 W Xe-arc lamp (300–800)		CO ₂ reduction	CH ₃ OH production rate $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	58
g-C ₃ N ₄ (< 464)	V ₂ O ₅ (< 558)	250 W Xe lamp (> 420)		De (TC ^d)	$\eta_{\text{TC}}^b = 95.5\%$ (1 h)	59
g-C ₃ N ₄ (< 460)	AgBr (< 550)	300 W Xe lamp (400–680)	Ag	De (RhB ^e , MO ^f)	$\eta_{\text{RhB}}^b = 95\%$ (10 min) $\eta_{\text{MO}}^b = 95\%$ (10 min)	60
g-C ₃ N ₄ (< 460)	Bi ₂ O ₃ (< 442)	500 W Xe lamp (400–470)		De (MB ^g , RhB)	$\eta_{\text{MB}}^b = 96\%$ (2 h)* $\eta_{\text{RhB}}^b = 70\%$ (2 h)*	61
g-C ₃ N ₄ (< 450)	Cr-doped SrTiO ₃ (< 575)	500 W Xe lamp (> 420)		De (RhB)	$\eta_{\text{RhB}}^b = 99\%$ (30 min)*	62
g-C ₃ N ₄ (< 460)	Ag ₂ CO ₃ (< 560)*	300 W Xe lamp (> 400)	Ag	De (RhB)	nearly 100% (40 min)	63
g-C ₃ N ₄ (< 455)	N-doped SrTiO ₃ (< 416)	300 W Xe lamp (400–700)		De (RhB)	$\eta_{\text{RhB}}^b = 98\%$ (30 min)*	64
g-C ₃ N ₄ (< 476)	BiVO ₄ (< 506)	500 W Xe lamp (> 420)		De (RhB)	$\eta_{\text{RhB}}^b = 85\%$ (5 h)	65
g-C ₃ N ₄ (< 446)	AgBr (< 494)	300 W Xe lamp (> 420)		De (MO)	$\eta_{\text{MO}}^b = 78.9\%$ (2 h)	66
g-C ₃ N ₄ (< 460)	MoO ₃ (< 442)	350 W Xe lamp (> 420)		De (MO)	$\eta_{\text{MO}}^b = 88\%$ (2 h)*	67
g-C ₃ N ₄ (< 461)	BiOCl (< 344)	300 W Xe lamp (> 420)		De (RhB)	$\eta_{\text{RhB}}^b = 99\%$ (1 h)	68
g-C ₃ N ₄ (< 460)	Ag ₃ PO ₄ (< 506)	300 W Xe-arc lamp (420–800)		De (MO)	$\eta_{\text{MO}}^b = 96.8\%$ (0.5 h)	69
g-C ₃ N ₄ (< 460)	sulfur-doped TiO ₂ (< 450)	500 W Xe lamp (> ca 400)		CO ₂ reduction	708×10^{-6} (24 h)	70
Bi ₂ WO ₆ (< 451)	g-C ₃ N ₄ (< 461)	300 W Xe lamp (> 420)		CO ₂ reduction	CO yield $4.15 \mu\text{mol}$ (8 h)	71
g-C ₃ N ₄ (< 460)	SnO _{2-x} (< 496)	350 W Xe lamp (420–800)		CO ₂ reduction	$22.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	72
g-C ₃ N ₄ (< 473)	Ag ₃ PO ₄ (< 523)	500 W Xe lamp (> 420)	Ag	CO ₂ reduction	$57.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	73
sulfur-doped g-C ₃ N ₄ (< 450)	CdS (< 560)	300 W Xe lamp (> 420)	Au	water splitting	H ₂ yield $530 \mu\text{mol}$ (5 h)	74
g-C ₃ N ₄ (< 462)	Ag ₃ PO ₄ (< 550)*	LED visible-light	Ag	water splitting	O ₂ yield $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (20 min)	75
g-C ₃ N ₄ (< 460)	WO ₃ (< 443)	250 W UV-Vis lamp (> 420)	rGO ^h	water splitting	O ₂ yield ca $17.5 \mu\text{mol}$ H ₂ yield $35 \mu\text{mol}$ (20 h)	76

The calculation formula for the available wavelength (λ) in the table is $1240/E_g$, the data with * is the estimated value of the curve in the graph.

(a) De: degradation, (b) η : degradation efficiency, (c) INC: Incandescent lamp, (d) TC: tetracycline, (e) RhB: rhodamine B,

(f) MO: methyl orange, (g) MB: methylene blue, (h) rGO: reduced graphene oxide

催化剂对甲醛有很好的分解效果。甲醛光分解过程中, 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)起主要的作用, g-C₃N₄的价带电势过低不能将OH⁻或H₂O氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。TiO₂的电子空穴-复合率很高。实际参与光催化反应的电子空穴仅占很小比例, 对甲醛的光催化分解性能也不好。两者复合(质量比1:1)后构成Z型结构, 电子和空穴在空间上分离开来, 表现出了优异的光分解甲醛性能。图4(a)为复合材料光催化分解甲醛的电荷传递示意图, g-C₃N₄导带处的电子与空气中的氧气结合生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), TiO₂价带的空穴与水反应生成 $\cdot\text{OH}$, 甲醛在TiO₂的价带与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 最终产物为CO₂和H₂O。图4(b)为g-C₃N₄/TiO₂的结构示意图, 图4(c)说明若g-C₃N₄的含

量过高, 会破坏Z型结构, 使得光催化性能降低。光催化氧化甲醛的化学方程式如下:

3.2.2 降解有机物

有机污染物造成了严重的环境问题, 对人类的健康饮水构成了很大的威胁⁸⁸, 光催化剂对大量的有机污染物均有较好的降解效果, 有望解决水污染带来的环境问题, 实现产业化生产应用。Chen等⁸⁹用球磨热处理法制备出Z型WO₃/g-C₃N₄光催化剂, 在最佳配比的WO₃/g-C₃N₄可见光下2 h对BF和MB的分解率高达94.1%和98.5%, 而同等条件下g-C₃N₄对BF和MB的分解率均只有50%左右。Tian等⁶⁵采用混合煅烧法制备出了Z型BiVO₄/

图4 紫外光照射下 Z 型 g-C₃N₄-TiO₂ 光催化剂的电荷传递与分离示意图⁵⁵

Fig.4 Schematic illustration for the charge transfer and separation in g-C₃N₄-TiO₂ Z-scheme photocatalysts under UV light irradiation⁵⁵

g-C₃N₄ 光催化剂。最佳配比的 BiVO₄/g-C₃N₄ 降解罗丹明 B(RhB) 的表现速率常数(*k*)为 0.342 h⁻¹, 约为纯 BiVO₄ 或 g-C₃N₄ 的 10 倍。Z-g-C₃N₄ 光催化剂降解有机物的反应原理可以归纳表述为如下方程。

PS II 价带上的反应:

或

PS I 导带上的反应:

在某些 Z-g-C₃N₄ 光催化体系中, PS II 组分的金属元素会在光催化的过程中被还原为金属单质, 镶嵌在 PS I 与 PS II 之间, 形成导电介质减小电阻, 提高光催化性能⁶⁴。此类常见的 PS II 组分有 Ag 化合物, 如 Ag₂CO₃、Ag₃PO₄、AgBr 等。Shi 等⁶³ 合成了 Z 型 Ag₂CO₃/g-C₃N₄ 光催化材料, 如图 5 所示, 在光催化的过程中 Ag₂CO₃ 分解产生了金属 Ag, Ag 在 Ag₂CO₃ 和 g-C₃N₄ 之间传输电荷, 复合物在可见光区域的光吸收增强。在 40 min 可见光照射下, 对 RhB 的分解率接近 100%。

3.3 还原 CO₂

CO₂ 是温室气体的主要成分, 利用光催化技术还原 CO₂ 不仅可以将其转化为燃料, 而且可以很好

图5 g-C₃N₄/Ag₂CO₃ 复合物光催化分解 RhB⁶³

Fig.5 Proposed photodegradation RhB on g-C₃N₄/Ag₂CO₃ composite⁶³

地解决全球变暖问题^{90,91}。但 CO₂ 的能级较低、异常稳定, 很难将其直接作为反应原料用于工业生产⁹²。科学工作者们在半导体还原 CO₂ 方面做了大量的研究工作⁷⁰⁻⁷³。He 等⁷² 运用煅烧法制备出具有高光催化活性的 Z 型 SnO_{2-x}/g-C₃N₄ (SnO_{2-x} 质量分数为 42.2%) 光催化材料, 同等条件下 SnO_{2-x}/g-C₃N₄ 光催化还原 CO₂ 的能力是 P25 的 5 倍。如图 6 所示, CO₂ 转化为 CH₃OH、CH₄ 和 CO, 显然 CO₂/CH₃OH、CO₂/CO 等的还原电势比光解水的电势还要负, 其反应对半导体的要求更高, 反应更难进行。该体系中 CO₂ 转化的光化学反应可以表述为如下方程:

图6 可见光下 SnO_{2-x}/g-C₃N₄ 电荷传递机理⁷³

Fig.6 Possible electron transfer mechanism for SnO_{2-x}/g-C₃N₄ under visible light illumination⁷³

由方程(12)–(15)可知, SnO_2 - $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 的过程中, 光生电子与光生空穴在反应中起决定性的作用。

Yu等⁵⁸以尿素和六水合硝酸锌为原料, 通过简单的混合、干燥、焙烧等操作在合成了Z型 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 复合材料, ZnO 组分镶嵌在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的介孔以及层间, 使得复合物的结构十分紧密, 提高了电荷在组分间的分离、传输效率。 ZnO 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的耦合作用使得复合物的光吸收较纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而言在紫外和可见光区域都有较大的增强。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 复合材料在紫外光下还原 CO_2 的速率为纯 ZnO 或 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的两倍多。目前很多文献报道了构建Z- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化体系提高 CO_2 的转化率, 如 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ⁷¹ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ⁹³ 等, 但以 CO_2 为原料进行工业生产依然难以实现, 任重道远。

4 影响Z- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的因素

4.1 pH值

在光催化反应过程中, pH值对光催化反应的活性有很大影响。大多数光催化反应体系在中性条件下进行, 部分体系在酸性条件下表现出更好的光催化性能⁹⁴, 部分体系则在碱性条件下更有利⁹⁵。pH值对光催化反应体系的影响可以分为三类: (a) 不同pH值条件下半导体光催化剂的导带、价带位置会发生变化, 禁带宽度也会有所差异⁹⁶; (b) pH值不同时, 半导体表面电荷的正负性会发生变化, 影响光催化剂对降解物的吸附能力⁹⁷; (c) pH值不同时, 在动力学上 H^+ 或 OH^- 会促进或抑制体系中光催化活性因子(如 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) 的生成。He等⁶⁷报道了碱性条件下 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能更差, 该研究表明 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在酸性或者中性条件下对MO的光降解性能更好⁷⁰。

Zhao等⁷⁶研究了不同pH值条件下 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{WO}_3$ 体系的光催化产氢量。实验结果表明在一定范围内, pH值越高, 氢气产率越高。他们推断在水分解的过程中, 虽然酸性条件有利于产氢, 但却不利于氧气在 WO_3 的表面生成, 而在该水解体系中产氢反应占了主导地位, 故而碱性条件更有利。

4.2 导电介质

导电介质的主要作用是在PS I和PS II之间传输电荷^{98,99}, 常见的导电介质为金属单质, 如Ag、Au、Cd等^{100,101}。Li等⁷⁴制备了Z型 $\text{g-CNS}/\text{Au}/\text{CdS}$ 光催化剂, Au在 g-CNS 的价带与CdS的导带之间传递电荷, 光电子寿命延长。 $\text{g-CNS}/\text{Au}/\text{CdS}$ 光降解RhB, 产氢性能均优于 $\text{g-CNS}/\text{CdS}$ 。导电介质对Z型体系光催化性能的影响与导电介质的含量密切相关, 当导电介质的含量超过一定范围时, 反而抑制光催化性能, 可能与金属单质占据了PS I和PS II上面的活性位置有关¹⁰²。

在部分Z- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 体系中, 导电介质与PS II组分有相同的金属元素, 按照导电介质的成因可划分为两种类型。一类体系中导电介质是通过物理化学手段复合进入体系, Yang等⁶⁰采用化学沉积法制备出了 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂, 该体系在可见光下表现出强还原性; 另一类体系中导电介质是由于PS II不稳定分解产生, Katsumata等¹⁰³采用原位还原沉淀法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂, 在光催化的过程中有Ag生成, 镶嵌在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_3PO_4 的界面处。最佳比例的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物在可见光照射下, 5 min就可将MO完全降解。

非金属导体也可以充当Z- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导电介质, 在合适的体系中对光催化性能会有很大的提升。Zhao等⁷⁶设计合成了 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-rGO-WO}_3$ 光催化剂, 该体系中有1%(w)的Pt沉积在复合物表面, 在光催化反应中Pt仅仅起助催化剂的作用, 石墨烯是真正意义上的导电介质。如图7所示, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$ 体系中

图7 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$ 复合物在有还原石墨烯条件下光催化分解水的机理图⁷⁶

Fig.7 Proposed mechanism for the photocatalytic decomposition of water by $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$ composite with or without the mediation of rGO⁷⁶

图8 TiO_2 中空纳米盒不同晶面与 $g-C_3N_4$ 接触的光催化过程¹⁰⁵

Fig.8 Photo-generated carriers distribution schematic diagram at contact interface of $g-C_3N_4$ and different facets of TiO_2 hollow nanoboxes¹⁰⁵

电子直接由 WO_3 的导带传递至 C_3N_4 的价带, 当体系中有石墨烯时, 电子会从 WO_3 的导带转移至石墨烯, 然后再转移到 C_3N_4 的价带, 抑制了 C_3N_4 和 WO_3 自身的电子空穴复合。中性条件下, C_3N_4 -rGO- WO_3 体系的光催化产氢性能远优于 C_3N_4 - WO_3 体系。与金属导电介质相似, 石墨烯的量必须控制在合适的范围区间内。

4.3 结构

光催化材料的性能与结构密不可分, 同一材料因结构不同表现出的性能差异很大¹⁰⁴。改变光催化材料的结构很可能会改变光催化反应的机理, 从而使得性能差异大。Chen 等⁵⁷ 合成了 Z 型 $g-C_3N_4$ - Ag_3PO_4 光催化剂, 当某一组分含量过多时, 会使得光催化反应机理发生变化。其结构类似于图 4(b) 与图 4(c), $g-C_3N_4$ 过量时会包覆在 Ag_3PO_4 的表面, Ag_3PO_4 不能被光激发故无法产生电子跃迁, 不能构成 Z 型结构。

类似于上述结构的影响, 材料的微观结构同样对性能有很大的影响。PS II 组分不同的晶面与 $g-C_3N_4$ 接触也使得性能差异很大, Huang 等¹⁰⁵ 采用微波辅助法制备出了 Z 型 $g-C_3N_4$ / TiO_2 (TiO_2 为空心纳米盒子结构) 光催化剂, TiO_2 受光激发, 空穴转移至 (001) 晶面而电子则激发到 (101) 晶面。若材料结构如图 8(A) 所示, TiO_2 的 (001) 晶面与 $g-C_3N_4$ 接触, 由于 TiO_2 的价带很低, 空穴无法跃迁到能量相对较高的 $g-C_3N_4$ 价带处, 故而使得光催化性能不佳。图 8(B) 中, TiO_2 的导带电子处于激发态, 可以转移至能量低的 $g-C_3N_4$ 价带处, 使得材料有强氧化还原性。图 8(C) 基于图 8(B) 的原理, 构建了空心纳米盒子结构, 使得 $g-C_3N_4$ 仅与 TiO_2 的 (101) 晶面接

触, 在光降解染料方面表现出了良好的性能。

4.4 缺陷

在 Z- $g-C_3N_4$ 体系中, 目前已经报道的非本征缺陷主要有元素掺杂和原子缺失两类。缺陷主要有如下两点作用: (a) 形成缺陷能级¹⁰⁶, 在价带与导带之间形成一个缺陷能级, 为电子跃迁提供一个“跳板”; (b) 改变带隙宽度¹⁰⁷, 使得价带与导带的位置更近, 便于电子在更低的光照能量下跃迁。对于 Z- $g-C_3N_4$ 体系, 适当的表面缺陷对其性能也有一定的改善。Yin¹⁰⁸ 和 Zang¹⁰⁹ 等研究了 $g-C_3N_4$ / SnO_2 光催化体系, 实验数据分析其为异质结结构, 而 He 等⁷³ 制备出了部分氧原子晶格位置缺失型 SnO_{2-x} , 其带隙结构与 SnO_2 不同, 与 $g-C_3N_4$ 复合后构成了 Z 型光催化剂。Wang 等¹¹⁰ 用 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 后其对可见光的吸收变强。Kumar 等⁶⁴ 用 N 掺杂改性 $SrTiO_3$, 改变了其带隙的位置, 与 $g-C_3N_4$ 复合后构成了 Z 型体系, 增强了可见光下的光催化性能。

5 总结和展望

Z 型光催化体系在光解水、还原 CO_2 、分解有机物等方面均有良好的性能, $g-C_3N_4$ 是近年来研究的热门光催化材料。基于 $g-C_3N_4$ 的 Z 型光催化体系表现出了优异的光催化性能, 有着巨大的应用潜力。近年来科学工作者们对 Z- $g-C_3N_4$ 体系的研究取得了很大进步, 但仍有诸多地方难以解释清楚, 体系机理研究仍有不足, 存在如下几个问题仍需解决:

(1) 抑制逆反应。在光分解水体系中, PS I 上产氢 PS II 上产氧, 不同微粒在溶液中相互碰撞, 会使得不同微粒的产氢与产氧接触, 增大了逆反

应的可能性。即使对于同一微粒,由于尺寸仅在微米、纳米级别,产生的氢气与氧气也很容易接触,逆反应也很难避免。笔者构想,采用物理化学方法,将PS I和PS II光催化剂分别固定在导电薄膜的两侧,构成Z型结构,产氢与产氧在两个独立的区域发生,可以避免氢气与氧气的结合。

(2) 提高回收率。Z-g-C₃N₄光催化剂若要实现工业化生产,必须解决其回收的问题。目前使用的Z-g-C₃N₄光催化剂主要以粉末的形式存在,分散在溶液中,光催化反应以后回收困难。关于催化剂回收的问题,笔者认为可以从磁分离的角度着手,将磁性材料与g-C₃N₄复合,构成具有磁性的Z-g-C₃N₄光催化材料,光催化反应完成后在磁场的作用下分离,快捷简单,无二次污染。

(3) 提升循环稳定性。虽然大多数Z-g-C₃N₄光催化剂较g-C₃N₄循环稳定性有较大的提升,但是多次循环使用时其性能还是略有下降,若要实现工业应用,其循环稳定性还有待大幅度提高。

(4) 扩大可见光吸收范围。大多数光催化剂都只能利用极少的一部分太阳光,严重限制了光催化剂的产业化发展。扩大可见光吸收范围需缩小PS I与PS II的禁带宽度,目前研究较多的是掺杂改性,但掺杂很难控制带隙的宽度,而且性能也无法保证,难以实现大规模生产制造。如何探寻一种简单有效的改性方法,有待深入研究。

References

- (1) Xi, Z. H.; Li, C. J.; Zhang, L.; Xing, M. Y.; Zhang J. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 6345. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.209
- (2) Ma, B. J.; Yang, J. H.; Han, H. X.; Wang, J. T.; Zhang, X. H.; Li, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12818. doi: 10.1021/jp103722j
- (3) Liu, J. H. *Mod. Chem. Ind.* **2006**, *26* (2), 10. [刘江华. 现代化工, **2006**, *26* (2), 10.]
- (4) Ladomenou, K.; Natali, M.; Iengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F.; Coutsolelos, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304*, 38.
- (5) Zhang, N.; Zhang, Y. H.; Xu, Y. J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5792. doi: 10.1039/c2nr31480k
- (6) Wang, H. L.; Zhang, L. S.; Chen, Z. G.; Hu, J. Q.; Li, S. J.; Wang, Z. H.; Liu, J. S.; Wang, X. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234. doi: 10.1039/C4CS00126E
- (7) Suarez, C. M.; Hernández, S.; Russo, N. *Appl. Catal. A-Gen.* **2015**, *504*, 158. doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.044
- (8) Das, S.; Daud, W. M. A. W. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *39*, 765. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.046
- (9) Grewe, T.; Tüysüz, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23153. doi: 10.1021/acsami.5b06965
- (10) Zhou, W.; Li, W.; Wang, J. Q.; Qu, Y.; Yang, Y.; Xie, Y.; Zhang, K. F.; Wang, L.; Fu, H. G.; Zhao, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9280. doi: 10.1021/ja504802q
- (11) Liu, B.; Liu, L. M.; Lang, X. F.; Wang, H. Y.; Lou, X. W.; Aydil, E. S. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2592. doi: 10.1039/C4EE00472H
- (12) Tu, W. G.; Zhou, Y.; Zou, Z. G. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4607. doi: 10.1002/adma.v26.27
- (13) Jiang, R. B.; Li, B. X.; Fang, C. H.; Wang, J. F. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5274. doi: 10.1002/adma.201400203
- (14) Yu, J. G.; Low, J. X.; Xiao, W.; Zhou, P.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8839. doi: 10.1021/ja5044787
- (15) Sun, J. J.; Li, X. Y.; Zhao, Q. D.; Ke, J.; Zhang, D. K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10113. doi: 10.1021/jp5013076
- (16) Quici, N.; Vera, M. L.; Choi, H.; Puma, G. L.; Dionysiou, D. D.; Litter, M. I.; Destailats, H. *Appl. Catal. B* **2010**, *95*, 312. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.01.009
- (17) Nie, L. H.; Yu, J. G.; Li, X. Y.; Cheng, B.; Liu, G.; Jaroniec, M. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2777. doi: 10.1021/es3045949
- (18) Zhang, G.; Kim, G.; Choi, W. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 954. doi: 10.1039/c3ee43147a
- (19) Wang, C. C.; Li, J. R.; Lv, X. L.; Zhang, Y. Q.; Guo, G. S. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2831. doi: 10.1039/C4EE01299B
- (20) Soares, P. A.; Silva, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 932. doi: 10.1007/s11356-013-1934-0
- (21) Lei, Y. B.; Liu, P. C.; Zhu, W. W.; Zhang, J. Y.; Du, D. L.; Xiao, X. *Environ. Prot. Chem. Ind.* **2015**, *35* (3), 253. [雷育斌, 刘鹏程, 朱雯雯, 章佳莹, 杜道林, 肖翔. 化工环保, **2015**, *35* (3), 253.]
- (22) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37. doi: 10.1038/238037a0
- (23) Liu, D.; Li, Z. H.; Wang, W. Q.; Wang, G. Q.; Liu, D. J. *Alloy. Compd.* **2016**, *654*, 491. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.140
- (24) Niu, P.; Liu, G.; Cheng, H. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11013. doi: 10.1021/jp301026y
- (25) Zhang, J. S.; Wang, B.; Wang, X. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (9), 1865. [张金水, 王博, 王心晨. 物理化学学报, **2013**, *29* (9), 1865.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306173
- (26) Cao, S. W.; Low, J. X.; Yu, J. G.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2150. doi: 10.1002/adma.201500033
- (27) Zheng, Y.; Lin, L. H.; Wang, B.; Wang, X. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, *54*, 12868. doi: 10.1002/anie.v54.44
- (28) Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nature Mater.* **2009**, *8*, 76. doi: 10.1038/nmat2317
- (29) Yan, S. C.; Lv, S. B.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1488. doi: 10.1039/B914110C
- (30) Dong, F.; Wu, L. W.; Sun, Y. J.; Fu, M.; Wu, Z. B.; Lee, S. C.

- J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15171. doi: 10.1039/c1jm12844b
- (31) Ma, L. T.; Fan, H. Q.; Li, M. M.; Tian, H.; Fang, J. W.; Dong, G. Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22404. doi: 10.1039/C5TA05850C
- (32) Wang, Y.; Zhang, J. S.; Wang, X. C.; Antonietti, M.; Li, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 3356. doi: 10.1002/anie.201000120
- (33) Zhang, Y. J.; Mori, T.; Niu, L.; Ye, J. H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4517. doi: 10.1039/c1ee01400e
- (34) Liu, G.; Niu, P.; Sun, C. H.; Smith, S. C.; Chen, Z. G.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642. doi: 10.1021/ja103798k
- (35) Zhou, P.; Wu, J. H.; Yu, W. L.; Zhao, G. H.; Fang, G. J.; Cao, S. W. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 167. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.045
- (36) Lo, C. C.; Huang, C. W.; Liao, C. H.; Wu, J. C. S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 1523. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.032
- (37) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11054. doi: 10.1021/ja203296z
- (38) Chen, S. F.; Hu, Y. F.; Meng, S. G.; Fu, X. L. *Appl. Catal. B* **2014**, *150*, 564. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.053
- (39) Jin, Z. Y.; Murakami, N.; Tsubota, T.; Ohno, T. *Appl. Catal. B* **2014**, *150*, 479. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.048
- (40) Yun, H. J.; Lee, H.; Kim, N. D.; Lee, D. M.; Yu, S. J.; Yi, J. H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4084. doi: 10.1021/nn2006738
- (41) Wu, W. H. *Phytophysiology*; Science Press: Beijing, 2003; pp 117–176. [武维华. 植物生理学. 北京: 科学出版社, 2003: 117–176.]
- (42) Mohapatra, P. K.; Singh, N. R. *Photosynth. Res.* **2015**, *123*, 105. doi: 10.1007/s11120-014-0034-4
- (43) Suzuki, H.; Tomita, O.; Higashi, M.; Abe, R. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2640. doi: 10.1039/C5CY00128E
- (44) Sasaki, Y.; Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Catal.* **2008**, *259*, 133. doi: 10.1016/j.jcat.2008.07.017
- (45) Miseki, Y.; Fujiyoshi, S.; Gunji, T.; Sayama, K. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1750. doi: 10.1039/c3cy00055a
- (46) Abe, R.; Shinmei, K.; Koumura, N.; Hara, K.; Ohtani, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16872. doi: 10.1021/ja4048637
- (47) Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5441. doi: 10.1021/ja400238r
- (48) Maeda, K. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1486. doi: 10.1021/cs4002089
- (49) Wan, K. J.; Adinaveen, T.; Vijaya, J. J.; Selvam, N. C. S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 10487. doi: 10.1039/C5RA24676H
- (50) Zhang, L. J.; Li, S.; Liu, B. K.; Wang, D. J.; Xie, T. F. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3724. doi: 10.1021/cs500794j
- (51) Sekizawa, K.; Maeda, K.; Domen, K.; Koike, K.; Ishitani, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596. doi: 10.1021/ja311541a
- (52) Zhou, P.; Yu, J. G.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4920. doi: 10.1002/adma.201400288
- (53) Li, P.; Li, H. J.; Tu, W. G.; Zhou, Y.; Zou, Z. G. *Acta Phys. Sin.* **2015**, *64* (9), 094209. [李平, 李海金, 涂文广, 周勇, 邹志刚. 物理学报, **2015**, *64* (9), 094209.]
- (54) Abe, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84* (10), 1000. doi: 10.1246/bcsj.20110132
- (55) Yu, J. G.; Wang, S. H.; Low, J. X.; Xiao, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16883. doi: 10.1039/c3cp53131g
- (56) Liao, W. J.; Murugananthan, M.; Zhang, Y. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8877. doi: 10.1039/C5CP00639B
- (57) Chen, X. X.; Huang, X. T.; Yi, Z. G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17590. doi: 10.1002/chem.201404284
- (58) Yu, W. L.; Xu, D. F.; Peng, T. Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19936. doi: 10.1039/c5ta05503b
- (59) Hong, Y. Z.; Jiang, Y. H.; Li, C. S.; Fan, W. Q.; Yan, X.; Yan, M.; Shi, W. D. *Appl. Catal. B* **2016**, *180*, 663. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.057
- (60) Yang, Y. X.; Guo, W.; Guo, Y. N.; Zhao, Y. H.; Yuan, X.; Guo, Y. H. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *271*, 150. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.023
- (61) Zhang, J. F.; Hu, Y. F.; Jiang, X. L.; Chen, S. F.; Meng, S. G.; Fu, X. L. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *280*, 713. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.055
- (62) Chen, X.; Tan, P. F.; Zhou, B. H.; Dong, H. G.; Pan, J.; Xiong, X. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *647*, 456. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.056
- (63) Shi, L.; Liang, L.; Wang, F. X.; Liu, M. S.; Sun, J. M. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 1718. doi: 10.1007/s10853-014-8733-y
- (64) Kumar, S.; Tonda, S.; Baruah, A.; Kumar, B.; Shanker, V. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16105. doi: 10.1039/c4dt01076k
- (65) Tian, N.; Huang, H. W.; He, Y.; Guo, Y. X.; Zhang, T. R.; Zhang, Y. H. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4297. doi: 10.1039/c4dt03905j
- (66) Feng, Y.; Shen, J. C.; Cai, Q. F.; Yang, H.; Shen, Q. H. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1132. doi: 10.1039/c4nj01433b
- (67) He, Y. M.; Zhang, L. H.; Wang, X. X.; Wu, Y.; Lin, H. J.; Zhao, L. H.; Weng, W. Z.; Wan, H. L.; Fan, M. H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13610. doi: 10.1039/c4ra00693c
- (68) Bai, Y.; Wang, P. Q.; Liu, J. Y.; Liu, X. J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19456. doi: 10.1039/c4ra01629g
- (69) Meng, S. G.; Ning, X. F.; Zhang, T.; Chen, S. F.; Fu, X. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11577. doi: 10.1039/C5CP01523E
- (70) Kondo, K.; Murakami, N.; Ye, C.; Tsubota, T.; Ohno, T. *Appl. Catal. B* **2013**, *142*, 362. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.042
- (71) Li, M. L.; Zhang, L. X.; Fan, X. Q.; Zhou, Y. J.; Wu, M. Y.; Shi, J. L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5189. doi: 10.1039/c4ta06295g
- (72) He, Y. M.; Zhang, L. H.; Fan, M. H.; Wang, X. X.; Walbridge, M. L.; Nong, Q. Y.; Wu, Y.; Zhao, L. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *137*, 175. doi: 10.1016/j.solmat.2015.01.037
- (73) He, Y. M.; Zhang, L. H.; Teng, B. T.; Fan, M. H. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 649. doi: 10.1021/es5046309

- (74) Li, W. B.; Feng, C.; Dai, S. Y.; Yue, J. G.; Hua, F. X.; Hou, H. *Appl. Catal. B* **2015**, *168*, 465.
- (75) Yang, X. F.; Chen, Z. P.; Xu, J. S.; Tang, H.; Chen, K. M.; Jiang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15285. doi: 10.1021/acsami.5b02649
- (76) Zhao, G. X.; Huang, X. B.; Fina, F.; Zhang, G.; Irvine, J. T. S. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3416. doi: 10.1039/c5cy00379b
- (77) Zhu, J. F.; Zäch, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *14*, 260.
- (78) Chen, Z. H.; Wang, W. L.; Zhang, Z. G.; Fang, X. M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19346. doi: 10.1021/jp406508y
- (79) Wang, Q.; Li, Y. B.; Hisatomi, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Kubota, J.; Domen, K. *J. Catal.* **2015**, *328*, 308. doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.006
- (80) Yamada, Y.; Nomura, A.; Tadokoro, H.; Fukuzumi, S. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 428. doi: 10.1039/C4CY01005A
- (81) Lasa, H. I. D.; Rosales, B. S. *Photocatalytic Technologies*; Science Press: Beijing, 2010; pp 111–144; translated by Liu, Y., Liu, C. Y. [Lasa, H. I. D.; Rosales, B. S. 光催化技术. 刘云, 刘春艳, 译. 北京: 科学出版社, 2010: 111–114.]
- (82) Katsumata, H.; Tachi, Y.; Suzuki, T.; Kaneco, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21405. doi: 10.1039/c4ra02511c
- (83) Yang, X. F.; Tang, H.; Xu, J. S.; Antonietti, M.; Shalom, M. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1350. doi: 10.1002/cssc.v8.8
- (84) Tam, W. W. S.; Wong, T. W.; Wong, A. H. S. *Atmos. Environ.* **2015**, *120*, 360. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.068
- (85) Rodopoulou, S.; Samoli, E.; Chalbot, M. C. G.; Kavouras, I. G. *Sci. Total Environ.* **2015**, *536*, 872. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.056
- (86) Farhanian, D.; Haghighat, F. *Build Environ.* **2014**, *72*, 34. doi: 10.1016/j.buildenv.2013.10.014
- (87) Yang, Z. Z.; Cai, T. J. *Chin. J. Public Health* **2003**, *19* (6), 765. [杨振洲, 蔡同建. 中国公共卫生, **2003**, *19* (6), 765.]
- (88) Tang, Z. W.; Cheng, J. L.; Zhang, H. Y.; Fan, X. Y. *J. Hydraul. Eng.* **2009**, *40* (9), 1064. [唐阵武, 程家丽, 张化永, 范修远. 水利学报, **2009**, *40* (9), 1064.]
- (89) Chen, S. F.; Hu, Y. F.; Jiang, X. L.; Meng, S. G.; Fu, X. L. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *149*, 512.
- (90) Wang, J. C.; Zhang, L.; Fang, W. X.; Ren, J.; Li, Y. Y.; Yao, H. C.; Wang, J. S.; Li, Z. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 8631. doi: 10.1021/acsami.5b00822
- (91) Liu, Y. S.; Ji, G. B.; Dastageer, M. A.; Zhu, L.; Wang, J. Y.; Zhang, B.; Chang, X. F.; Gondal, M. A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56961. doi: 10.1039/C4RA10670A
- (92) Sun, Y. H. *Pet. Chem. Energy Cons.* **2011**, *2*, 42. [孙延辉. 石油和化工节能, **2011**, *2*, 42.]
- (93) Ohno, T.; Murakami, N.; Koyanagi, T.; Yang, Y. J. *CO₂ Util.* **2014**, *6*, 17.
- (94) Shang, X. K.; Liu, R. J.; Zhang, G. J.; Zhang, S. J.; Cao, H. B.; Gu, Z. J. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1315. doi: 10.1039/c3nj01184d
- (95) Miseki, Y.; Kusama, H.; Sugihara, H.; Sayama, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1196. doi: 10.1021/jz100233w
- (96) Xu, Y.; Schoonen, M. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543. doi: 10.2138/am-2000-0416
- (97) Wang, H. Y.; Jiang, Z. P.; Yang, H. W. *Res. Environ. Sci.* **2008**, *21* (5), 14. [王海燕, 蒋展鹏, 杨宏伟. 环境科学研究, **2008**, *21* (5), 14.]
- (98) Suzuki, T. M.; Iwase, A.; Tanaka, H.; Sato, S.; Kudo, A.; Morikawa, T. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13283. doi: 10.1039/C5TA02045J
- (99) Kato, H.; Sasaki, Y.; Shirakura, N.; Kudo, A. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12327. doi: 10.1039/c3ta12803b
- (100) Zhou, H.; Ding, L.; Fan, T. X.; Ding, J.; Zhang, D.; Guo, Q. X. *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 221. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.08.025
- (101) Min, Y. L.; He, G. Q.; Xu, Q. J.; Chen, Y. C. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1294. doi: 10.1039/C3TA13687F
- (102) Mogal, S. I.; Gandhi, V. G.; Mishra, M.; Tripathi, S.; Shripathi, T.; Joshi, P. A.; Shah, D. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5749. doi: 10.1021/ie404230q
- (103) Katsumata, H.; Sakai, T.; Suzuki, T.; Kaneco, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8018. doi: 10.1021/ie5012036
- (104) Zhu, Z. F.; Du, J.; Li, J. Q.; Zhang, Y. L.; Liu, D. G.; Yu, H. G. *J. Funct. Mater.* **2011**, *42* (10), 1916. [朱振峰, 杜娟, 李军奇, 张艳丽, 刘佃光, 于红光. 功能材料, **2011**, *42* (10), 1916.]
- (105) Huang, Z. A.; Sun, Q.; Lv, K. L.; Zhang, Z. H.; Li, M.; Li, B. *Appl. Catal. B* **2015**, *164*, 420. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.043
- (106) Chen, S. H.; Peng, F.; Wang, H. J. *Mod. Chem. Ind.* **2004**, *24* (7), 24. [陈水辉, 彭峰, 王红娟. 现代化工, **2004**, *24* (7), 24.]
- (107) Modak, B.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11089. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02906
- (108) Yin, R.; Luo, Q. Z.; Wang, D. S.; Sun, H. T.; Li, Y. Y.; Li, X. Y.; An, J. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 6067. doi: 10.1007/s10853-014-8330-0
- (109) Zang, Y. P.; Li, L. P.; Li, X. G.; Lin, R.; Li, G. G. *Chem. Eng. J.* **2014**, *246*, 277. doi: 10.1016/j.cej.2014.02.068
- (110) Wang, K.; Li, Q.; Liu, B. S.; Cheng, B.; Ho, W. K.; Yu, J. G. *Appl. Catal. B* **2015**, *176*, 44. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.045