



二氧化钛基 Z 型异质结光催化剂

梅邱峰¹ 张飞燕¹ 王 宁¹ 鲁闻生² 宿新泰^{1,3} 王 伟^{*,1} 武荣兰^{*,1}

(¹ 新疆大学化学化工学院, 石油天然气精细化工重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

(² 中国科学院化学研究所, 胶体、界面与化学热力学重点实验室, 北京 100086)

(³ 华南理工大学环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 二氧化钛(TiO₂)因廉价、无毒、化学性质稳定以及具有较强的光催化氧化还原能力,在光催化领域占据着重要的地位。然而,可见光利用率低以及光生电子-空穴对的快速复合是限制其应用的 2 个主要因素。二氧化钛基 Z 型异质结作为一种新型光催化剂,既改善了二氧化钛的 2 个缺陷,又表现出比 TiO₂ 更强的氧化或还原能力。本文概括了 TiO₂ 光催化剂、异质结光催化剂和 TiO₂ 基 Z 型光催化剂的能带排列和电子传递原则,探讨了 Z 型异质结和 type-II 异质结的异同点以及区分方法,并归纳总结了 TiO₂ 基 Z 型异质结在光催化领域中的应用。

关键词: 二氧化钛; Z 型异质结; type-II 异质结; 多相催化; 环境化学; 水分解; 二氧化碳还原

中图分类号: O614.41⁺1; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)08-1321-19

DOI: 10.11862/CJIC.2019.167

Photocatalysts: Z-Scheme Heterojunction Constructed with Titanium Dioxide

MEI Qiu-Feng¹ ZHANG Fei-Yan¹ WANG Ning¹

LU Wen-Sheng² SU Xin-Tai^{1,3} WANG Wei^{*,1} WU Rong-Lan^{*,1}

(¹Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering of Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(²Key Laboratory of Colloids, Interfaces and Chemical Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100086, China)

(³Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters (Ministry of Education), School of Environment and Energy of South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Titanium dioxide (TiO₂) is a cheap and non-toxic material with excellent stability and photocatalytic redox ability, therefore it has attracted considerable interest in academy and industry. However, two intrinsic defects have limited its applications, including the low utilization of visible light, and fast recombination of photogenerated electron-hole pairs. These two defects could be remedied by constructing TiO₂ based Z-scheme heterojunction which also shows stronger oxidation or reduction properties than TiO₂. In this review, we summarized the band alignment and the principles of electron transfer for pure TiO₂ photocatalysts, heterojunction photocatalysts and TiO₂ based Z-scheme heterojunction photocatalysts. Moreover, we discussed the similarity and difference between Z-scheme heterojunction and type-II heterojunction, and some methods to distinguish them were developed. At the end, we tried to summarize applications of the TiO₂ based Z-scheme heterojunction in photocatalysis.

Keywords: titanium dioxide; Z-scheme heterojunction; type-II heterojunction; heterogeneous catalysis; environmental chemistry; water splitting; carbon dioxide reduction

收稿日期: 2019-04-05。收修改稿日期: 2019-05-28。

国家自然科学基金(No.21868036)和新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2016D01C037)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wuronglan@163.com, Wei.wang@uib.no

0 引言

目前,环境污染和资源短缺是亟需解决的两大全球性问题。光催化技术,源于对植物光合作用的人工模拟,可以实现太阳能向化学能的转化,被认为是一种绿色高效的能源转换模式。自 1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 在光电驱动下的水分解现象之后^[1], TiO_2 便得到不少研究者的青睐,随后在降解污染物^[2-3]、水分解析氢产氧^[4-6]和 CO_2 还原^[7-8]等领域上均表现出潜在的应用价值。 TiO_2 具有廉价、无毒、化学性质稳定等优异的性质,但受限于较宽的能带间隙和快速的光生电子-空穴对复合,难以满足实际应用的要求。

针对以上问题,研究者们提出了元素掺杂、贵金属表面沉积和异质结等改性方法,以致力于改善 TiO_2 的 2 个缺陷。其中,选择与 TiO_2 的能带结构相匹配且能带间隙小的半导体,与 TiO_2 构建异质结,表现出更高的量子产率和更宽的光谱响应范围。在异质结中,能有效提高 TiO_2 光催化性能的主要包含 2 类: type-II 异质结和 Z 型异质结。type-II 异质结的 2 种半导体的能带交错排列,光激发电子跃迁和迁移导致电子和空穴在不同半导体上累积,从而实现电子与空穴的分离。然而,这种电子迁移途径会弱化 type-II 异质结的氧化还原能力。Z 型异质结具有与 type-II 异质结相同的能带排列,但电子传递的途径

不同,电子在半导体间的迁移路径类似于英文字母“Z”,因此称之为 Z 型光催化体系。这种独特的电子迁移途径导致 Z 型异质结在增加电子与空穴分离效率的同时,仍然能保持较高的氧化还原能力^[9]。本文以 TiO_2 基 Z 型异质结光催化剂为主题,介绍了 TiO_2 光催化剂、异质结光催化剂和 TiO_2 基 Z 型异质结光催化剂的能带结构与电子迁移原则,对比了 type-II 异质结与 Z 型异质结的异同点,讨论了 Z 型异质结的优势所在,并在此基础上提出了区分 type-II 异质结与 Z 型异质结的 3 种方法。另外,归纳整理了 TiO_2 基 Z 型异质结在光催化领域内的优秀研究成果,展现出 TiO_2 基 Z 型异质结在污染物降解、水分解以及 CO_2 还原等领域上广阔的应用前景。在此基础上,我们希望能借此拓宽 TiO_2 在光催化领域中的应用,并为研究者们提供构建新型光催化剂的一些启发和建议。

1 TiO_2 光催化剂

TiO_2 是一种能带间隙为 3.0~3.2 eV 的半导体,在自然界中存在 3 种形式的晶型:锐钛矿、金红石和板钛矿。晶体结构的差异会导致 TiO_2 的能带间隙和光催化活性发生变化。锐钛矿的能带间隙为 3.2 eV,光催化活性最高;金红石的能带间隙为 3.0 eV,光催化活性次之;板钛矿不稳定,不宜作为光催化剂。 TiO_2 的光催化过程一般包含 4 步(图 1): (i) TiO_2 能

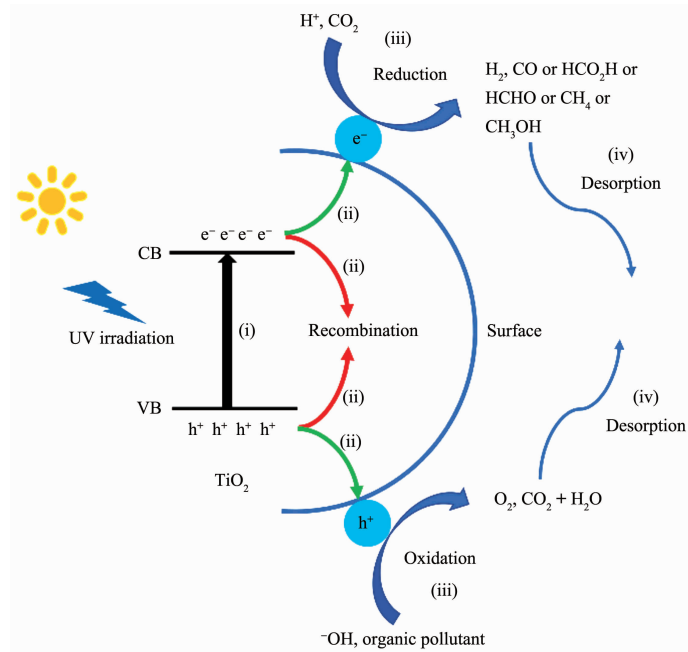
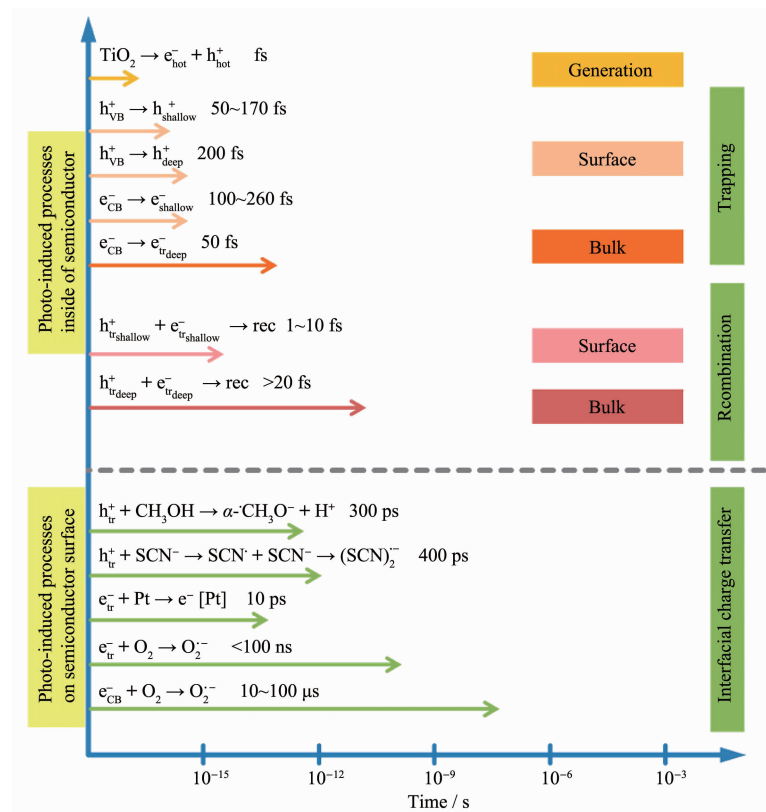


图 1 TiO_2 的光催化机理图

Fig.1 Photocatalytic mechanism diagram of TiO_2

带较宽, 仅受紫外光激发, 电子(e^-)从价带(VB)跃迁到导带(CB)上, 并在导带上留下带正电的空穴(h^+); (ii) 电子与空穴分离并扩散到 TiO_2 表面, 或在体相内复合而湮灭; (iii) 电子和空穴与吸附在 TiO_2 表面的反应物发生氧化还原反应, 例如 H^+ 和 CO_2 的还原、 OH^- 和有机污染物的氧化等; (iv) 产物从 TiO_2 表面解吸。通过时间分辨吸收光谱研究光生载流子在 TiO_2 中形成、扩散、复合以及传递的反应动力学(图 2)^[10]。结果显示, 各光催化反应的时间十分短暂, 其中载流子在 TiO_2 表面上复合的时间为 1~10 ps, 在体相内的复合时间大于 20 ns, 如此快速的复合并不

利于其它光催化反应的进行。因此, 提高 TiO_2 光催化性能的关键在于能带调控和电子-空穴分离, 其中涉及到一些常用的方法包括: 元素($\text{C}^{[11]}$ 、 $\text{S}^{[12]}$ 、 $\text{N}^{[13]}$ 、 $\text{I}^{[14]}$ 、 $\text{Fe}^{[15]}$ 、 $\text{Ti}^{[16]}$ 、 $\text{Bi}^{[17]}$ 等)掺杂, 或贵金属($\text{Au}^{[18]}$ 、 $\text{Pt}^{[19]}$ 、 $\text{Ag}^{[20]}$ 、 $\text{Pd}^{[21-22]}$ 等)表面沉积, 或引入窄带隙的半导体($\text{NiO}^{[23]}$ 、 $\text{CuS}^{[24]}$ 、 $\text{NiS}^{[25]}$ 、 $\text{MoS}_2^{[26]}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4^{[27]}$ 、 $\text{WO}_3^{[28]}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}^{[29]}$ 、 $\text{SnS}_2^{[30]}$ 等)作为光敏组分与之构建异质结等。前 2 种方法均存在一定的局限性: 一是元素掺杂所形成的杂质能级有可能成为电子与空穴的复合中心; 二是贵金属价格昂贵且在催化反应过程中易流失。相较之下, 异质结是一种更理想的光催化剂。



e_{hot}^- and h_{hot}^+ are excited electrons and holes, respectively; e_{CB}^- and h_{VB}^+ are electrons in conduction band and holes in valence band, respectively; e_{shallow}^- , h_{shallow}^+ , e_{deep}^- and h_{deep}^+ : are electrons and holes in shallow or deep trap, respectively; e_{tr}^- and h_{tr}^+ are trapped electrons and holes, including $e_{\text{tr,shallow}}^-$, $h_{\text{tr,shallow}}^+$, $e_{\text{tr,deep}}^-$ and $h_{\text{tr,deep}}^+$; rec is short for recombination

图 2 TiO_2 光催化中的光诱导反应及其时间尺度^[10]

Fig.2 Photoinduced reactions in TiO_2 photocatalysis and the corresponding time scales^[10]

2 异质结光催化剂

异质结, 是指 2 种能带结构不同的半导体相接触的界面^[31]。根据半导体的能带排列不同, 异质结可以分为 type-I 异质结、type-II 异质结和 type-III 异质结, 它们的能带排列如图 3^[32]所示。图 3a 为 type-I 异质结, 2 种半导体(S1 和 S2)的能带呈现跨越式排

列。由于电子易迁移到导带能级较低的半导体上而空穴易迁移到价带能级较高的半导体上, 导致电子与空穴均迁移到半导体 2 上, 电子与空穴的分离效率低。图 3b 为 type-II 异质结, 2 种半导体的能带呈现交错式排列。电子从半导体 1 的导带上迁移到半导体 2 的导带上, 电子在半导体 2 上累积; 空穴从半

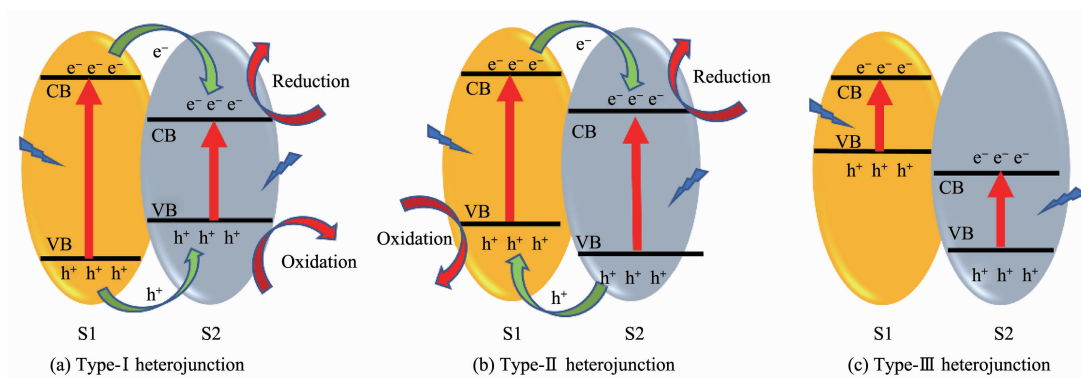


图 3 异质结的 3 种类型

Fig.3 Three types of heterojunctions in a typical semiconductor hybrid nanocomposite

导体 2 的价带上迁移到半导体 1 的价带上,空穴在半导体 1 上累积,最终实现了电子与空穴在空间上的有效分离。图 3c 为 type-III 异质结,2 种半导体的能带呈现中断式排列,电子与空穴在界面间无迁移行为。综合以上 3 种异质结,type-II 异质结是这 3 种异质结中提高电子-空穴对空间分离最有效的传统异质结^[33]。

3 TiO₂ 基 Z 型异质结

3.1 Z 型异质结与 type-II 的差异

除了以上 3 种传统异质结外,TiO₂-石墨烯异质结^[34-36]、p-n 结^[23,37-38]和 Z 型异质结^[25,39-40]也具有分离电子与空穴的能力,且在电荷传递速度或氧化还原能力上优于 type-II 异质结。其中,Z 型异质结作为一种新型异质结,在能带的排列上与 type-II 异质结十分相似,均呈现为交叉式排列,而两者的不同点在于电子的迁移方向不同(图 4)。图 4a 为 type-II 异质结的能带排列与电子迁移机理,电子与空穴分别在半导体 2 的导带和半导体 1 的价带上累积,实现了在空间上的分离。然而,这种迁移方式削弱了光催化剂

的氧化还原能力,即电子迁移到能级较低的导带处,还原能力减弱;空穴迁移到能级较高的价带处,氧化能力减弱。图 4b 为 Z 型异质结的能带排列与电子迁移机理,半导体 2 导带上的电子与半导体 1 价带上的空穴复合而湮灭,残留的电子主要存在于半导体 1 的导带上而空穴主要存在于半导体 2 的价带上,同样也实现了电子与空穴在空间上的分离。然而,相对于 type-II 异质结,Z 型异质结的优势在于电子在较高的能级上累积而空穴在较低的能级上累积,氧化还原能力更强。Grela 等^[41]报道了 Cu₂O/TiO₂ 复合物以 Z 型电子传递的方式,实现了 CO₂ 的还原以及阻止了 Cu₂O 的光腐蚀效应。根据紫外光电子能谱图(图 5c)计算 Cu₂O 的导带($E_{CB,2}$)和价带($E_{VB,2}$)位置分别为 -1.27 和 0.76 eV,而 TiO₂ 的导带($E_{CB,1}$)和价带($E_{VB,1}$)位置分别为 -0.57 和 2.59 eV。按照图 5a 的 type-II 异质结的催化机理(其中 $E_{g_{TiO_2}}$ 和 $E_{g_{Cu_2O}}$ 分别为 TiO₂ 和 Cu₂O 的带隙),还原反应发生在 TiO₂ 的导带上,氧化反应发生在 Cu₂O 的价带上,而水氧化产生羟基自由基($\cdot OH$)的氧化还原电势为 2.27 eV,Cu₂O 价带上的空穴不足以氧化水产生 $\cdot OH$ 。然而,通过 7-

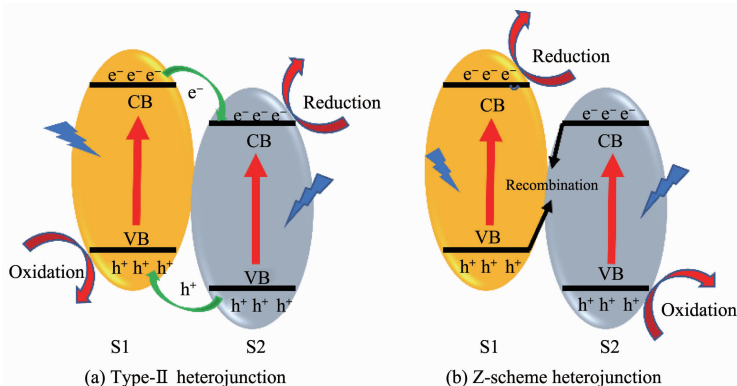


图 4 (a) type-II 异质结和(b) Z 型异质结的能带排列和电子迁移机理

Fig.4 Band arrangement and electron migration mechanism of (a) type-II heterojunctions and (b) Z-scheme heterojunctions

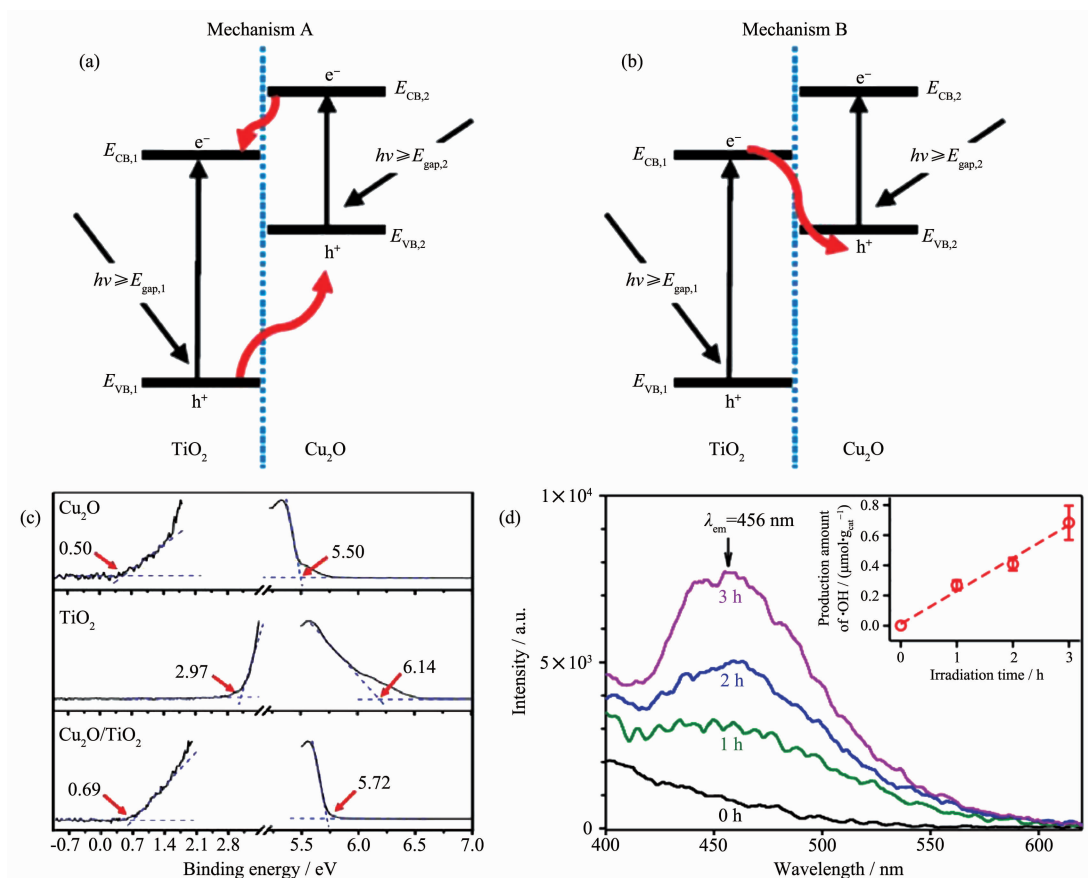


图 5 Cu_2O/TiO_2 复合物分别为(a) type-II 异质结和(b) Z 型异质结的光催化机理; (c) Cu_2O (上)、纯 TiO_2 (中)、 Cu_2O/TiO_2 异质结构(下)的紫外光电子能谱,左右两侧的外推分别对应价带和次级电子谱的起始值; (d)通过 7-羟基香豆素的荧光光谱探测经 $\lambda \geq 305$ nm 光照射后 Cu_2O/TiO_2 表面 $\cdot OH$ 的存在以及相对应的 $\cdot OH$ 产量^[41]

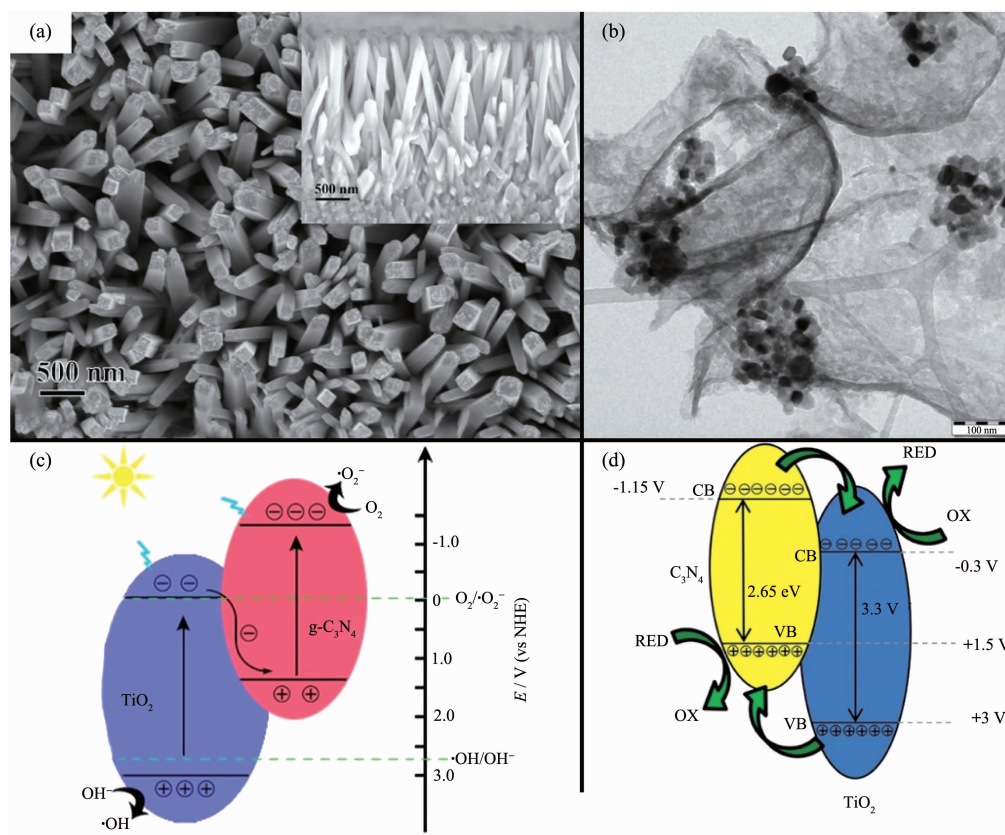
Fig.5 (a) Type-II mechanism and (b) direct Z-scheme mechanism of Cu_2O/TiO_2 composites; (c) Ultraviolet photoelectron spectra for Cu_2O octahedral (top), pure TiO_2 (center), and Cu_2O/TiO_2 heterostructure (bottom). Extrapolations to the left and right hand sides correspond to the onset values for the valence band and secondary electron spectra, respectively; (d) Fluorescence spectra of 7-hydroxycoumarin for probing $\cdot OH$ on the surface Cu_2O/TiO_2 during irradiation at $\lambda \geq 305$ nm and the corresponding production amount of $\cdot OH$ ^[41]

羟基香豆素的荧光光谱(图 5d)定量探测 $\cdot OH$, 结果证实了 $\cdot OH$ 的存在。因此,可推测复合物并非 type-II 异质结而是 Z 型异质结,氧化能力更强,水氧化反应发生在 TiO_2 的价带上(图 5b)。由这一案例可知,Z 型异质结在氧化还原能力上优于 type-II 异质结。

3.2 区分 type-II 异质结和 Z 型异质结的方法

根据上述讨论,在构建异质结时更倾向于得到 Z 型结构。然而,当复合物中 2 种半导体的能带呈现交错式排列时,很难去分辨复合物是属于 type-II 异质结还是 Z 型异质结。例如:在 $TiO_2/g-C_3N_4$ 纳米复合物的研究中,Li 等^[42]采用简单的饱和溶液法合成了 $TiO_2@g-C_3N_4$ 核壳纳米棒阵列(图 6a),并通过第一性原理的计算和模拟,推测出 TiO_2 导带与 $g-C_3N_4$ 价

带的能级差为 1.34 eV, 小于 TiO_2 导带与 $g-C_3N_4$ 导带的能级差 1.44 eV, 电子更容易从 TiO_2 导带向 $g-C_3N_4$ 价带迁移。因此, $TiO_2@g-C_3N_4$ 核壳纳米棒阵列符合 Z 型光催化机理,如图 6c 所示。另外,Yu 等^[43]通过系统的理论计算,验证了 TiO_2 和 $g-C_3N_4$ 之间的界面相互作用促进内建电场的形成,从而加速电子从 TiO_2 向 $g-C_3N_4$ 的转移,这也印证了 $TiO_2/g-C_3N_4$ 属于 Z 型异质结的光催化机理。然而,在 Martin 等^[44]的研究中,合成的具有相同化学结构的 $TiO_2/g-C_3N_4$ 纳米复合物(图 6b)却被认定为 type-II 异质结(图 6d)。表 1 统计了现有研究中所报道的一系列 $TiO_2/g-C_3N_4$ 纳米复合物。由表可知, $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 半导体复合时,有可能得到 Z 型异质结,也有可能得到 type-II



RED and OX are reduction products and oxidation products, respectively

图 6 Z 型异质结 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒阵列的 SEM 图 (a) 和光催化机理图 (c)^[42];
type-II 异质结 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图 (b) 和光催化机理图 (d)^[44]

Fig.6 SEM image (a) and photocatalytic mechanism diagram (c) of Z-scheme heterojunction $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanorods arrays^[42]; TEM image (b) and photocatalytic mechanism (d) of type-II heterojunction $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[44]

表 1 不同 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的异质结类型和应用

Table 1 Types of heterojunction and applications of different $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts

Photocatalyst	Type of heterojunction	Application	Reference
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ core-shell nanorods arrays	Z-scheme	Degradation of RhB	[42]
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Type-II	Reduction of CO_2 and decomposition of N_2O	[44]
Hierarchical $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrids	Z-scheme	Degradation of RhB	[45]
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Type-II	Degradation of MO	[46]
Mesoporous $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ microspheres	Type-II	Degradation of phenol	[47]
Spherical $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Type-II	Decomposition of MB	[48]
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofibers	Z-scheme	Degradation of RhB	[49]
Nanofibrous $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Z-scheme	Degradation of RhB	[50]
Ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{anatase TiO}_2$ nanosheets	Type-II	Degradation of MB	[51]
Core-shell $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hollow microspheres	Type-II	Degradation of RhB	[52]
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Z-scheme	Decomposition of N_2O	[53]
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ core-shell quantum heterojunction	Type-II	Degradation of tetracycline	[54]
$\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$	Z-scheme	Water splitting	[55]
$\text{g-C}_3\text{N}_4-\text{TiO}_2$	Z-scheme	Remove of propylene	[56]
$\text{g-C}_3\text{N}_4-\text{TiO}_2$	Z-scheme	Decomposition of formaldehyde	[57]

RhB: rhodamine B; MB: methylene blue; MO: methyl orange

异质结,至于造成这种结果的原因依然尚不明确。由于无法预知复合材料中异质结的种类,研究者常通过后续的测试和表征来区分它们,而区分的依据是 3.1 中所讨论的 2 种异质结的差异:(1) 电子传递的方向不同;(2) 发生氧化还原的能带位置不同。目前,用来区分 type-II 异质结和 Z 型异质结的方法和测试包括:依靠氧化还原反应的电势、能带弯曲的方向和 XPS 偏移的方向来区分。

3.2.1 通过氧化还原反应的电势来区分

Z 型异质结的氧化还原能力大于 type-II 异质

结,与之相匹配的氧化还原反应的电势范围更宽。当反应物的氧化还原电势处在 2 个半导体的导带或价带之间,通过检测该氧化还原反应产物的存在可以判断异质结的种类:若产物存在,则光催化剂为 Z 型异质结。Yang 等^[58]选择 MoSe_2 和 TiO_2 作为构建异质结的 2 种半导体。 MoSe_2 的导带和价带位置分别为 -0.93 和 0.98 V; TiO_2 的导带和价带位置分别为 -0.29 和 2.91 V。根据 type-II 异质结的电荷传递方向(图 7a),能发生氧化还原反应的电势范围应在 $-0.29 \sim 0.98$ V 之间,而 Z 型异质结的电荷传递方向

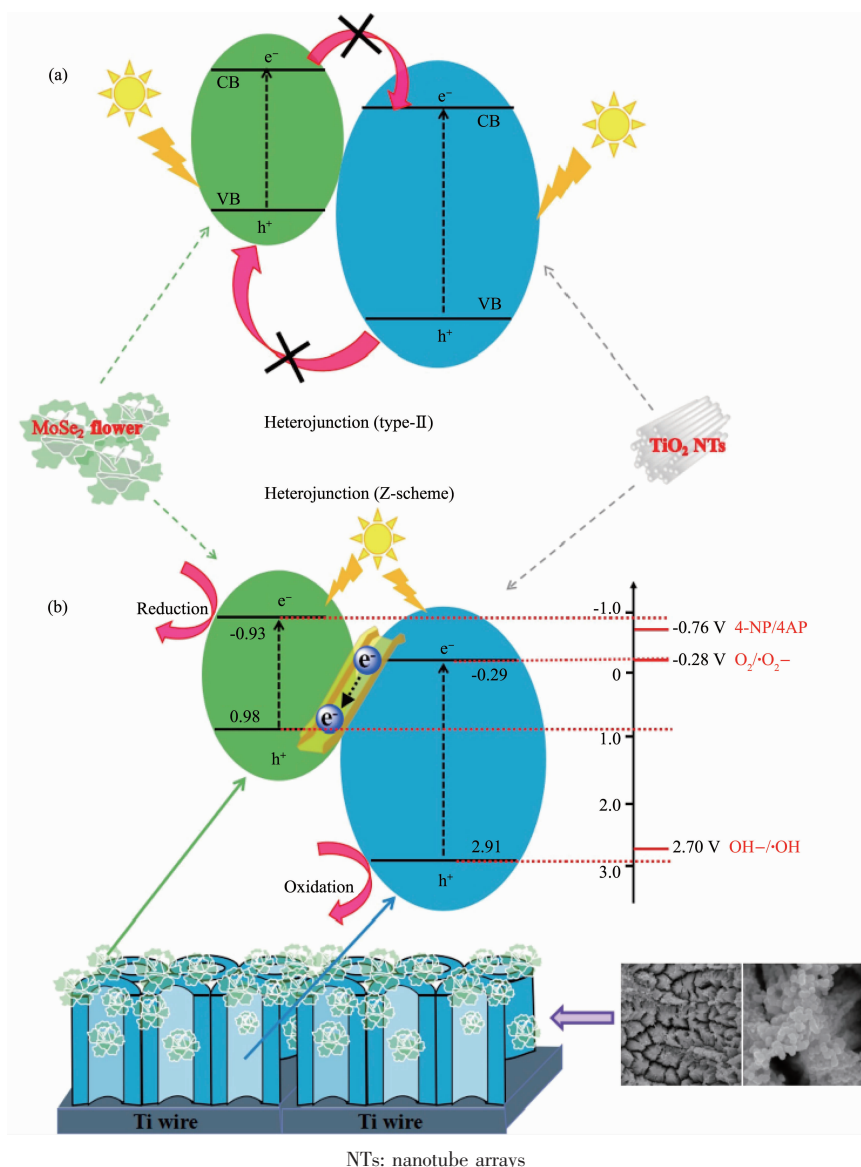


图 7 (a) type-II 异质结中电荷转移和分离的过程; (b) 提出了直接 Z-scheme 异质结 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列(TNTs)复合物在人造太阳光照射下光催化降解 4-NP 的机理^[58]

Fig.7 (a) Scheme illustration for the charge transfer and separation in conventional type-II heterojunction; (b) Proposed mechanism for the photocatalytic degradation of 4-NP over $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ nanotube arrays (TNTs) direct Z-scheme composite under artificial solar light irradiation^[58]

不同(图 7b),能发生氧化还原反应的电势范围应在 $-0.93\sim 2.91$ V。在光催化反应中,通过紫外-可见吸收光谱和以二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂的电子自旋共振谱图,检测到对硝基苯酚(4-NP)还原为对氨基苯酚(4-AP)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2$)和 $\cdot\text{OH}$ 的存在。其中 4-NP/4-AP 的标准电极电势为 -0.76 V, $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的标准电极电势为 2.70 V。type-II 异质结不足以还原 4-NP 和氧化 OH^- ,因此可以判断 MoSe_2 和 TiO_2 复合形成了 Z 型异质结。这种方法是目前研究中最常用于确定异质结种类的方法,而其中检测氧化还原反应和产物的手段较多,包括紫外-可见吸收光谱^[58]、荧光光谱^[56,59]、自由基捕获实验^[60]以及电子自旋共振谱图^[58,61-63]。但这种方法存在一定局限性:(1) 氧化还原反应的电势必须处在 2 个半导体的导带或价带之间;(2) 产物不存在时,无法判断异质结的种类。

3.2.2 通过能带弯曲的方向来区分

能带弯曲是半导体材料在复合过程中常见的一种现象。半导体费米能级(E_F)的差异导致电荷在半导体间的转移,最终形成反方向的内建电场以及能带弯曲^[64]。能带弯曲和内建电场会加速电子沿着电场

的方向转移,同时也会抑制反方向的电子转移。Yu 等^[65]通过密度泛函理论(DFT)计算得到 $\text{TiO}_2(101)$ 面和 $\text{CuInS}_2(004)$ 面的功函数(Φ)分别为 6.6 和 5.0 eV, TiO_2 的费米能级低于 CuInS_2 的费米能级(图 8(a,b))。因此当 TiO_2 与 CuInS_2 相接触时,为平衡费米能级,电子从 CuInS_2 向 TiO_2 转移而在靠近 TiO_2 处留下带负电区域,空穴从 TiO_2 向 CuInS_2 转移而在靠近 CuInS_2 处留下带正电区域,同时 TiO_2 的能带向下弯曲, CuInS_2 的能带向上弯曲(图 8c)。最终,电子只能从 TiO_2 导带转移到 CuInS_2 价带上与空穴复合,从而构建出一种 Z 型光催化系统。费米能级与半导体的温度、元素掺杂以及电子结构有关^[66],理论计算得到的费米能级与实际结果仍然存在一定的偏差,因此通过能带弯曲的方向去区分 Z 型异质结和 type-II 异质结也存在一定的缺陷。

3.2.3 通过 XPS 偏移的方向来区分

异质结受光激发,电子在 2 种半导体间传递,最终导致一个半导体电子云密度的下降而另一个半导体电子云密度的升高,在 X 射线光电子能谱(XPS)中表现为特征峰的偏移。Z 型异质结和 type-II 异质结的电子迁移方向不同,对应在 XPS 中特征峰偏移的

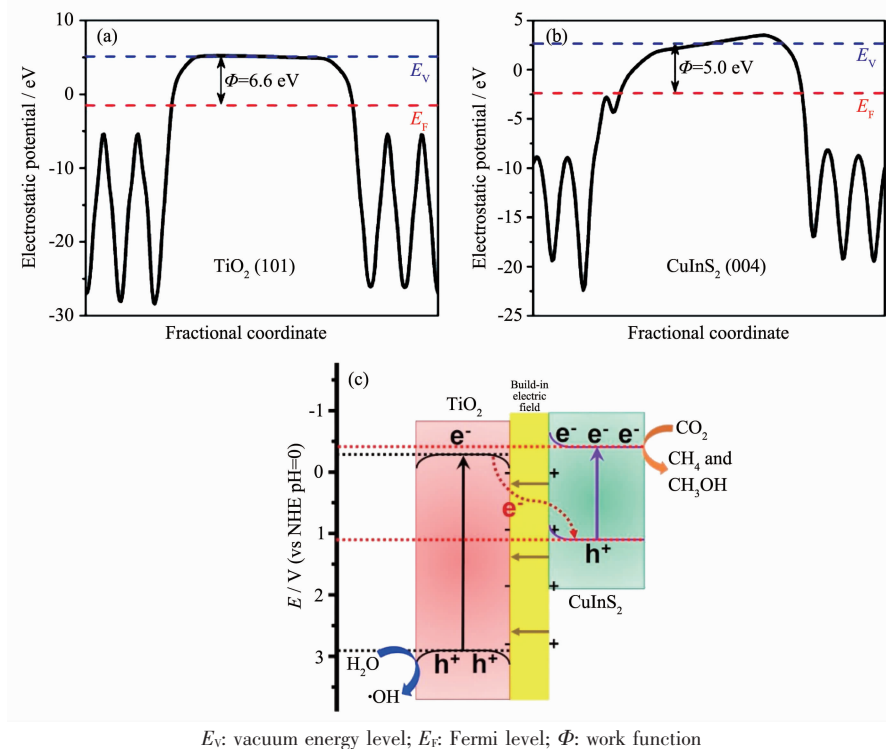


图 8 计算(a) $\text{TiO}_2(101)$ 面和(b) $\text{CuInS}_2(004)$ 面的静电势; (c) 在模拟太阳光照射下, $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 复合物中电荷转移和分离的示意图^[65]

Fig.8 Calculated electrostatic potentials for (a) $\text{TiO}_2(101)$ face and (b) $\text{CuInS}_2(004)$ face; (c) Schematic illustration of the charge transfer and separation in $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ composites under simulated sunlight irradiation^[65]

方向相反,因此通过 XPS 偏移方向也可以区分异质结的种类。Yu 等^[67]报道了一种原位辐射 XPS 方法,用于对直接 Z 型异质结 TiO_2/CdS 的研究。365 nm 的紫外光照射 TiO_2/CdS 后,在 $\text{Ti}2p$ 高分辨 XPS 谱图(图 9b)中,特征峰向高能区偏移,证明了 Ti 原子周围电子云密度的降低;在 $\text{Cd}3d$ 高分辨 XPS 谱图(图 9c)中,特征峰向低能区偏移,证明了 Cd 原子周围电子云密度的增加。结合两者推测出 TiO_2/CdS 复合物符合 Z 型光催化体系(图 9f)。同时根据 7-羟基香豆素的荧光光谱探测到复合物相较于单一组分易产生

更多的 $\cdot\text{OH}$ (图 9d),而按照 type-II 异质结的光催化机理(图 9e),复合物不足以氧化 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$,进一步地证明了 TiO_2/CdS 复合物是一种 Z 型异质结。由于 Z 型异质结赋予了复合物更强的氧化还原能力,所制备的 TiO_2/CdS 复合薄膜对 CO_2 的还原反应表现出高的催化活性,即 CH_4 的转化率达到 $11.9 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (图 9a)。XPS 图谱中特征峰的偏移最直接的原因是电子云密度的变化,而造成电子云密度变化的原因不仅仅是电子的转移。因此在利用 XPS 分辨异质结种类时,还需要结合其它方法加一验证。

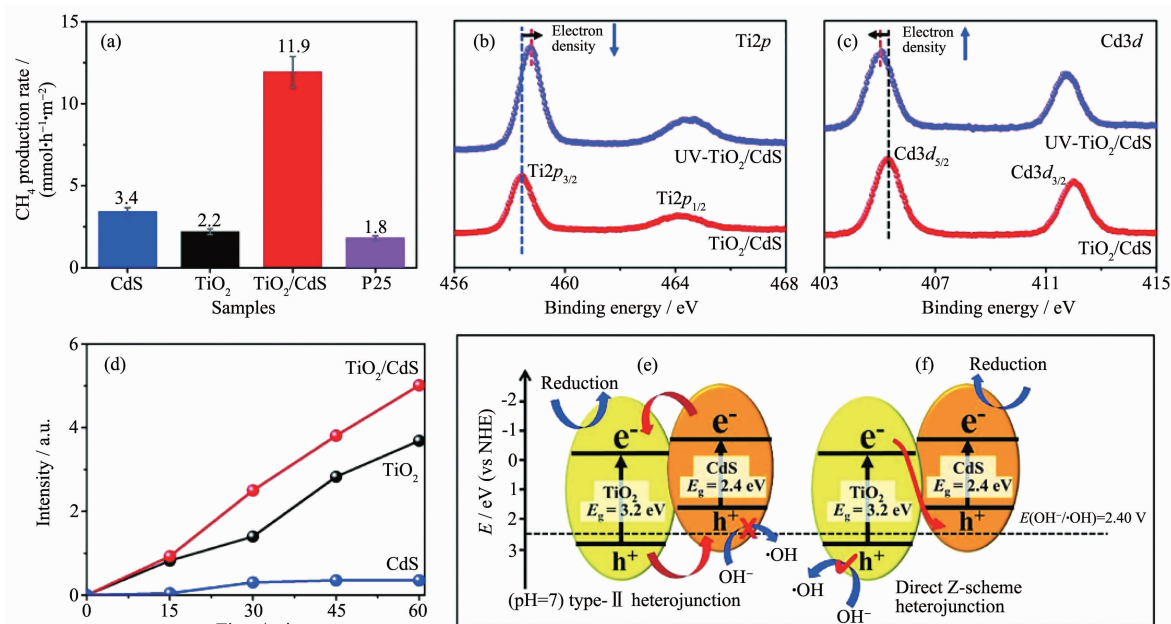


图 9 (a) CdS 、 TiO_2 、 TiO_2/CdS 、P25 样品的光催化性能比较; (b, c) TiO_2/CdS 在黑暗或 365 nm LED 灯照射下(UV- TiO_2/CdS)的 $\text{Ti}2p$ (b)和 $\text{Cd}3d$ (c)的高分辨率 XPS 谱图; (d)光照下,以 CdS 、 TiO_2 、 TiO_2/CdS 为光催化剂,7-羟基香豆素在 457 nm 处光致发光强度随时间的变化; TiO_2/CdS 复合材料作为 type-II (e)和直接 Z-scheme (f)异质结的电荷载流子迁移机理示意图^[67]

Fig.9 (a) Comparison of the photocatalytic performance of the CdS , TiO_2 , TiO_2/CdS , and P25 samples; (b, c) High-resolution XPS for $\text{Ti}2p$ (b) and $\text{Cd}3d$ (c) of TiO_2/CdS in the dark or under 365 nm LED irradiation (UV- TiO_2/CdS); (d) Changes of the 7-hydroxycoumarin photoluminescence intensity at 457 nm using CdS , TiO_2 , and TiO_2/CdS as photocatalysts under light irradiation over time; Schematic illustration of the charge-carrier migration mechanism according to the type-II (e) and direct Z-scheme (f) heterojunction for the TiO_2/CdS composite^[67]

3.3 构建 Z 型异质结的新思路

在上述的讨论中,研究者大多先合成材料,然后通过材料性质的表征来确定异质结的类型。Sun 等^[68]提供一种新的思路,通过改变制备方法有目的地得到了 type-II 异质结或 Z 型异质结 $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$,如图 10 所示。利用化学沉积法在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上自由地沉积 CdS 纳米颗粒,得到的是 Z 型异质结,而利用光沉积法将 CdS 纳米颗粒有选择性地沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子传递位点上,导致光生电子趋向于从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

转移到 CdS 上,最终得到的是 type-II 异质结。与此类似,我们发现构建的 TiO_2/CdS 复合物的异质结种类与 CdS 在 TiO_2 上的沉积方式也存在上述这种关系。譬如,离子层吸附和化学还原法是一种将 CdS 沉积在 TiO_2 上的常用方法^[67,69],这是一种典型的化学沉积方法,通过这种方法构建出的是 Z 型异质结;而光沉积法则利用紫外光激发的 TiO_2 所具有的强还原性,将 S_8 还原为 S^{2-} ,继而将反应体系中的 Cd^{2+} 转化为 CdS 而沉积在 TiO_2 上^[70-71],最终得到了

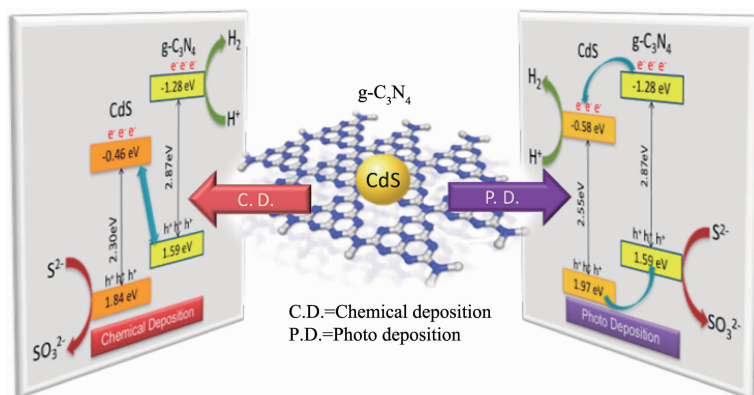


图 10 通过化学沉积和光沉积法分别制备出 Z 型异质结和 type-II 异质结 CdS/g-C₃N₄^[68]

Fig.10 Z-scheme heterojunction and type-II heterojunction CdS/g-C₃N₄ were prepared by chemical deposition and photo deposition, respectively^[68]

type-II 异质结。

另外,在最近的研究中,Dong 等^[72]发现 TiO₂/CdS 复合物的异质结种类与 CdS 沉积在 TiO₂ 上的晶面也存在一定的关系。将 TiO₂ 选择性地沉积在 TiO₂ 纳米片的(001)晶面上,形成了 type-II 异质结;而将 TiO₂ 选择性地沉积在 TiO₂ 纳米片的(101)晶面上,形成了 Z 型异质结。TiO₂ 的(001)晶面(0.90 J·m⁻²)比(101)晶面(0.44 J·m⁻²)具有更高的能量密度^[73],导致电子在(101)面上富集而空穴在(001)面上富集。因此,(101)晶面作为一种电子供体易向 CdS 转移电子,从而形成 Z 型异质结;(001)晶面作为一种电子受体易接收来自 CdS 导带上的电子,从而形成 type-II 异质结。受此启发,TiO₂ 的 2 种晶面同时存在时,分别来自这 2 种晶面的空穴和电子也会复合,从而形成一种 Z 型异质结。例如,Lv 等^[74]以暴露(001)高能晶面的 TiO₂ 修饰 TiO₂ 纳米纤维,形成了 Z 型光催化反应机制。综合而言,以上研究有目的地构建 TiO₂ 基 Z 型异质结提供了一些新思路,但它是否具有普适性,我们尚未可知,需要进一步地验证。

3.4 Z 型异质结的分类

Z 型异质结的概念最早是在 1979 年由 Bard 等在模拟植物光合作用的基础上提出^[75]。这种传统的 Z 型异质结(图 11a)由 2 种没有物理接触的半导体以及氧化还原(Oxd/Red)介质组成,其中氧化和还原介质分别是电子的受体和供体。常用的氧化还原介质包括:IO₃⁻/I⁻和 Fe³⁺/Fe²⁺^[76]。电子在传统 Z 型异质结中的转移过程为:来自半导体 2 上的光生电子还原氧化介质,还原介质接收来自半导体 1 上的空穴而被氧化,最终导致电子在半导体 1 导带上累积而空穴在半导体 2 价带上累计,实现了电子与空穴在空间上的分离。对于这种传统的 Z 型光催化体系,其受限于液相氧化还原介质的影响而难以适应更复杂的光催化反应环境。

2006 年,Tada 等^[77]基于对 CdS-Au-TiO₂ 三组分光催化剂的研究,第一次提出了全固态 Z 型异质结的概念。前期,全固态 Z 型异质结主要是三元体系的间接 Z 型异质结(图 11c),包含在 2 种半导体和夹杂在中间电子媒介,电子媒介一般由石墨烯^[78-79]或

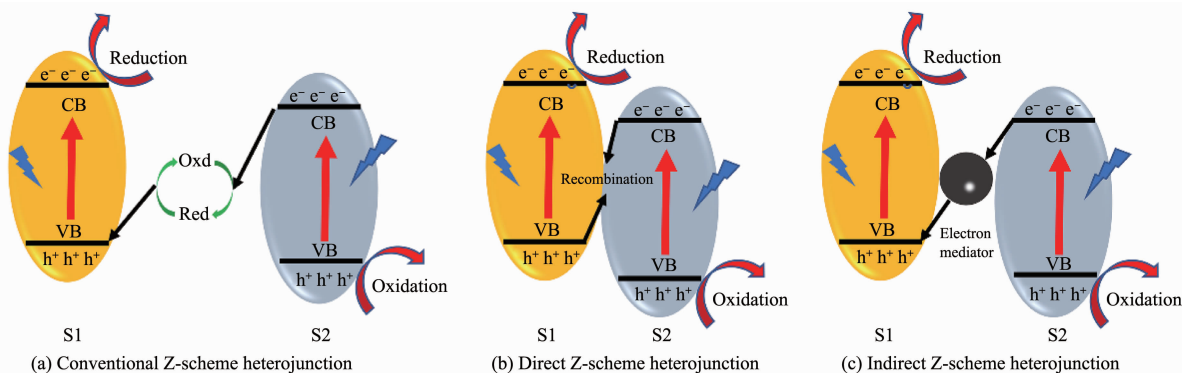


图 11 三种 Z 型异质结

Fig.11 Three types of Z-scheme heterojunction

贵金属(Au^[77,80]、Ag^[81]、Pt^[82]等)组成。石墨烯具有高的电荷迁移率,贵金属具有大的功函数,两者都易接受来自半导体导带上的电子。正是由于这种特性,固态电子媒介会促进导带电势较低的半导体上的光诱导电子与价带电势较高的另一半导体上的空穴结合,而氧化还原能力较强的电子和空穴仍保留在 2 个半导体上。与传统 Z 型异质结类似,最终也形成了电子与空穴在空间上的分离,这种分离给催化剂带来了更高的催化活性和氧化还原能力。譬如,Liu 等^[81]在 Tada 的基础上构建了一种基于 CdS 纳米线的三元 CdS-Au-TiO₂ 的 Z 型异质结。相对于 CdS-TiO₂ 和纯的 CdS,这种 Z 型异质结光催化剂展现出较快的析氢速率(1 910 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),同时也抑制了 CdS 的光腐蚀。另外,Li 等^[83]构建的 g-C₃N₄/Pd/TiO₂ 和 Liu^[78]等构建的 g-C₃N₄-RGO-TiO₂ 间接 Z 型异质结均表现出优于单组分和双组分的催化活性。

在间接 Z 型异质结的基础上,Yu 等^[57]于 2013 年首次提出了直接 Z 型异质结(图 11b)的概念。直接 Z 型异质结是二元体系,不包含电子媒介,2 种半导体直接接触,电子直接在 2 种半导体的界面间传递,也实现了电子与空穴在空间上的分离。半导体间的固-固接触界面的性质决定了电子传递的阻力,而阻力的大小与接触界面的形成方式有很大关系^[39]。因此,固-固接触界面的设计对于直接 Z 型异质结的构建具有重要意义。理论分析认为,由于界面缺陷可以作为电荷俘获的中心,固-固接触界面上的大

量表面缺陷可以起到欧姆接触的作用^[84]。氧空位是金属氧基半导体的一种固有缺陷,对调控界面状态和捕获半导体间的电荷具有重要的意义^[85]。Yue 等^[86]通过液氮淬火法制备了表面富含氧空位的 TiO₂ 中空球,限制了光生载流子的复合以及提高了 TiO₂ 对可见光的吸收,催化剂的产氢量在 3 h 可见光照射下达到 1 240.5 μmol 。Zhang 等^[39]在直接 Z 型三元硼碳氮化合物(BCN)-TiO₂ 中,通过 NaBH₄ 还原形成界面氧空位层,促进了载流子在界面处的传递,展现出良好的可见光析氢速率(3.01 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$),约为纯 TiO₂ 的 7 倍和纯 BCN 的 11 倍。

4 TiO₂ 基 Z 型异质结在光催化上的应用

TiO₂ 基 Z 型异质结能有效地提高 TiO₂ 的光催化性能和对可见光的利用率,因此可以拓展 TiO₂ 在光催化领域上的应用。目前,光催化领域的研究热点主要包括:污染物降解、水分解和 CO₂ 还原。合理地构建 TiO₂ 基 Z 型异质结,提高材料的光催化活性,可以有效地促进理论研究向实际应用的转化,最终解决环境污染和能源危机两大全球性问题。本文归纳整理了部分 TiO₂ 基 Z 型异质结在光催化领域中的应用(表 2),并进一步讨论 TiO₂ 基 Z 型异质结在污染物降解、水分解和 CO₂ 还原上的应用实例和研究进展。

表 2 TiO₂ 基 Z 型异质结在光催化中的应用

Table 2 Applications of TiO₂ based Z-scheme heterojunctions in photocatalysis

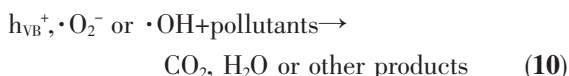
Photocatalyst	Light source	Application	Photocatalytic efficiency	Reference
TiO ₂ @g-C ₃ N ₄ core-shell nanorod arrays	100 W Xe lamp	Degradation of RhB	180 min, 95.68%	[42]
Hierarchical TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	350 W Xe arc lamp	Degradation of RhB	0.055 min ⁻¹	[45]
TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ nanofibers	300 W Xe lamp	Degradation of RhB	70 min, 99%	[49]
Nanofibrous TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	500 W Xe lamp	Degradation of RhB	0.053 45 min ⁻¹	[50]
TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	8 W Hg lamp	Photocatalytic N ₂ O	0.001 1 min ⁻¹	[53]
BiOI/TiO ₂	500 W Xe lamp	Degradation of MO	25 min, 85.0%	[87]
g-C ₃ N ₄ -Ti ³⁺ /TiO ₂ nanotube arrays	11 W incandescent lamp	Degradation of phenol	7 h, 74%	[88]
g-C ₃ N ₄ -RGO-TiO ₂	300 W Xe lamp	Degradation of MB	0.013 7 min ⁻¹	[78]
Rutile TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ quantum dots	500 W Xe lamp	Degradation of RhB	0.011 5 min ⁻¹	[61]
g-C ₃ N ₄ nanosheets/TiO ₂ nanosheets	300 W Xe lamp	Degradation of MO	0.037 31 min ⁻¹	[89]
TiO ₂ nanotubes/Ag ₃ PO ₄	Sunlight irradiation	Degradation of MB	0.048 min ⁻¹	[90]
Nitrogen-doped carbon dots/{001} TiO ₂ nanosheets	350 W Xe lamp	Degradation of diclofenac	60 min, 91.5%	[91]
Carbon-modified TiO ₂ /WO ₃ nanofibers	300 W Xe arc lamp	Hydrogen production	~1 570 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for H ₂	[92]
TiO ₂ /WO ₃ /Pt	300 W Xe arc lamp	Hydrogen production	128.66 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[82]

续表 2

Anatase/rutile TiO ₂ nanofibers	350 W Xe arc lamp	Hydrogen production	6 480 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[93]
WO _{3-x} quantum dots/TiO ₂	300 W Xe lamp	Hydrogen production	17 700 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[94]
TiO ₂ /WO ₃ /Au nanofibers	300 W Xe arc lamp	Hydrogen production	5 393 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[95]
CuZn-TiO ₂	solar light	Hydrogen production	14 521 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[96]
Au/Pt/WO ₃ /TiO ₂ nanofibers	300 W Xe arc lamp	Hydrogen production	242.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	[97]
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	300 W Xe lamp	Hydrogen production	12 600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for H ₂	[59]
TiO ₂ /C ₃ N ₄	150 W Xe lamp	Water splitting	251 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for H ₂ 121.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for O ₂	[55]
TiO ₂ /Cu ₂ O	1 kW Hg (Xe) arc lamp	Reduction of CO ₂	2.11 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for CO	[41]
Cu ₂ O/TiO ₂	300 W Xe lamp	Photocatalytic propane	0.54 min ⁻¹ for C ₃ H ₆	[98]
TiO ₂ /CuInS ₂	350 W Xe arc lamp	Reduction of CO ₂	2.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for CH ₄ 0.86 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for CH ₃ OH	[65]
ZnIn ₂ S ₄ /TiO ₂	300 W Xe lamp	Reduction of CO ₂	1.135 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for CH ₄	[99]

4.1 污染物降解

目前, 研究报道的污染物主要包括水溶性染料^[2,3,100]、重金属离子^[101-103]、苯酚类^[47,88,104]、抗生素药物^[54]以及一些有毒有害气体^[44,53,105]。光催化是一种能有效降解污染物的绿色且经济的方法, 光催化降解污染物的过程一般包含以下 10 个反应:



在上述反应中, 空穴(h_{VB}^+)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 3 种主要的并可用于降解污染物的活性物质, 其中 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力强(标准氧化还原电势为+2.8 V), 可以氧化大部分偶氮染料^[100]。反应(10)为污染物的降解反应, 3 种活性物质均参与其中, 且在降解反应中有着不同的贡献程度, 通常通过自由基的捕获实验可以判断各活性物质对降解反应的贡献程度。每一种活性物质都有相应的捕获剂: 空穴的捕获剂有乙二醇胺(TEOA)和草酸铵(AO), $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂有苯醌(BQ)和抗坏血酸, $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂有异丙醇(IPA)。反应(9)为电子-空穴对的复合, 该反应的发生会减小电子和空穴的浓度, 不利于反应物种的产生。反应机理可以印

证, 提高光催化剂催化活性的关键因素在于减小电子与空穴的复合几率。根据以上结论, TiO₂基 Z 型异质结将电子与空穴分离在不同的半导体上, 实现了电子与空穴在空间上的分离, 进而提高光催化降解污染物的效果。

Li 等^[42]通过三步热沉积法(图 12a)制备了 TiO₂@g-C₃N₄ 核壳纳米棒阵列, 并通过调控反应溶液中三聚氰胺(MEL)饱和溶液和去离子水的体积比, 得到了一系列 g-C₃N₄ 含量不同的复合物, 包括 CN30、CN50、CN70 和 CN100 (其中 30、50、70、100 分别代表 MEL 饱和溶液占去离子水体积的 30%、50%、70%、100%)。图 12c 为污染物降解的机理图, Li 等在 DFT 的理论基础上进行了第一性原理的模拟, 验证了其机理符合 Z 型异质结机理。通过对 RhB 的光催化降解实验的结果(图 12b)分析, 发现在 3 h 的可见光照射下, CN70 样品对 RhB 的降解效果基本可以达到 100%。另外, Wang 等^[50]以 MEL 为原料, 通过静电纺丝和煅烧处理得到了一系列纳米纤维状的 TiO₂/g-C₃N₄ 异质结光催化剂, 其中 TiO₂ 在复合物中的质量分数为 0、5.10%、11.57%、20.54%、29.30%、40.36%和 100%, 分别对应着图 12e 中的 a~f, h 为空白对照实验。g-C₃N₄ 包裹 TiO₂ 纳米纤维形成一种核壳结构(图 12d), 这种光催化剂同样也被推测为 Z 型异质结(图 12f)。在人工模拟的太阳光照射下, TiO₂ 质量百分数为 29.30% 的复合材料对 RhB 的降解效果最佳, 即 80 min 内降解效率达到 100%。从这 2 种材料的结构与降解效果来看, 无论是 TiO₂@g-C₃N₄ 核壳纳米棒阵列还是 TiO₂/g-C₃N₄ 异质结光催化剂, 都被认定为 Z 型异质结, 并且在可见光下对 RhB 都

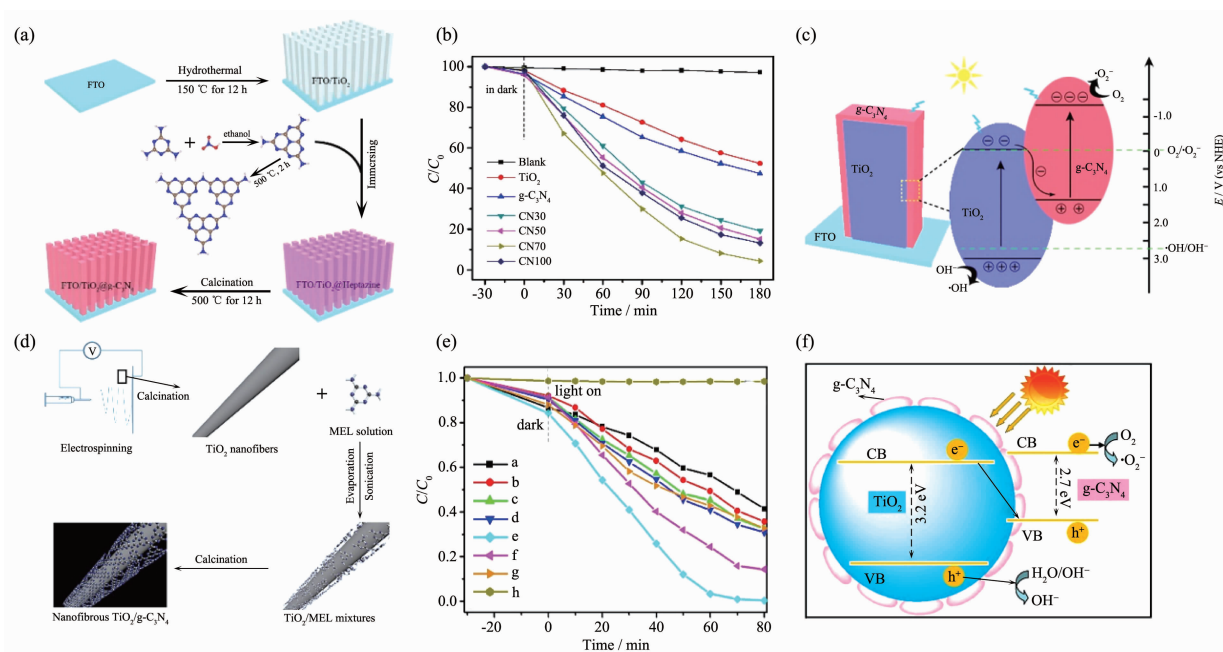


图 12 TiO₂@g-C₃N₄ 核壳纳米棒阵列的(a) 合成过程, (b) 在可见光下各催化剂对 RhB 的光催化降解曲线和 (c) 作为 Z 型光催化剂的降解机理图^[42]; (d) 纳米纤维状的 TiO₂/g-C₃N₄ 异质结光催化剂的制备流程, (e) TiO₂ 组成比例不同的 TiO₂/g-C₃N₄ 样品在复合太阳光下对 RhB 的光催化降解曲线和(f) Z 型异质结 TiO₂/g-C₃N₄ 光催化剂的光催化机理^[50]

Fig.12 (a) Schematic illustration of synthesis process of TiO₂@g-C₃N₄ core-shell nanorod arrays, (b) photocatalytic activity plots of TiO₂ and TiO₂@g-C₃N₄ nanorod arrays for degradation of RhB dye under visible light, and (c) degradation mechanism of g-C₃N₄@TiO₂ in the form of Z-scheme^[42]; (d) Schematic representation of the fabrication of electrospun nanofibrous TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts, (e) photocatalytic degradation RhB aqueous solution over different TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts under simulated solar light irradiation, and (f) schematic showing the Z-scheme photocatalytic mechanism of the nanofibrous TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts^[50]

有较好的降解效果,这一结果也验证了 Z 型异质结材料的光催化性能起积极作用。

目前, TiO₂ 基 Z 型异质结光催化剂降解污染物的理论研究逐渐发展, 在污染物降解上的应用也取得一定的进展, 但要将理论延伸到应用中还需要克服许多技术难点, 其中包括应付环境的复杂性, 克服催化剂回收难的问题, 提高催化剂的稳定性以及提高光能的利用率等。Wu 等^[106]利用蒙脱土(MMT)为载体, 接枝纤维素为模板, 低温合成了 cellulose-g-poly(4-vinylpyridine)/MMT/TiO₂ 复合材料, 即提高催化剂的吸附能力又解决了催化剂难回收的问题。同时, 现阶段也缺乏考察催化剂催化活性的统一评价标准, 这主要是因为试验过程中的影响因素较多, 且很难保持一致, 其中包括光源的辐射强度、温度、pH、催化剂的用量等等。

4.2 光催化水分解

近年来, 光催化技术在水分解领域中的应用引

起了研究者的广泛关注。2014 年, Martin 等^[107]以尿素为前驱体煅烧得到了 g-C₃N₄, 在光催化分解水的实验中展现出高达 26.5% 的量子产率和高高的制氢速率(全光谱照射下制氢速率为 20 000 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 可见光照射下制氢速率为 3 300 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。利用光催化技术, 可以创造一种理想的循环体系, 即水分解产生氢气, 氢气燃烧产生的水又可以进一步分解为氢气, 而完成这一循环的关键是寻找一种合适的光催化剂。光催化水分解包含 2 个半反应: (1) H⁺ 从光催化剂的导带上得到电子, 被还原生成 H₂; (2) H₂O 分子被光催化剂价带夺取电子, 被氧化生成 O₂。从能级图上看^[108], H⁺/H₂ 标准氢电极电势为 0, O₂/H₂O 标准氢电极电势为 1.23 V。因此, 选择的光催化剂要满足 2 个条件^[6,109]: (1) 催化剂的禁带宽度要大于水的电解电压 (1.23 V); (2) 催化剂价带和导带的位置要分别与 O₂/H₂O 和 H⁺/H₂ 的电极电势相适宜。

在光催化水分解的研究中, 石墨基光催化

剂^[110-111]、金属磷化物^[4,112]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂^[113]、金属氧化物^[114]、 TiO_2 基光催化剂^[115]等都是现在的热点材料。在众多催化剂中, TiO_2 作为最早的水分解的光催化剂,展现出较高的制氢效率。目前商业化的 TiO_2 (P25)在制氢效率上处于许多材料之上,但可见光利用率低的问题依然限制了 TiO_2 在制氢中的应用。2011 年,Science 报道了 Chen 等^[116]制备出黑色氢化的 TiO_2 ,他们在 TiO_2 表面构造了一种无序化结构,提高了 TiO_2 对太阳光的吸收,并在光催化制氢中表现出高的催化活性和稳定性,制氢速率为 $10\,000\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,高于大部分光催化剂。Su 等^[117]制备的 TiO_2/C 复合催化制氢效率达到 $11\,440\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。 TiO_2 基 Z 型异质结在继承 TiO_2 的高催化活性的基础上,同时又可以引入窄带隙的半导体提高 TiO_2 对可见光的吸收,并进一步地提高 TiO_2 的光催化活性。譬如,Zhang 等^[95]采用了静电纺丝的方法,制备了 TiO_2 纳米纤维(S0)和 TiO_2/WO_3 复合纳米纤维(S1),并在 TiO_2/WO_3 复合纳米纤维修饰上 Au 的纳米颗粒,通过调控前驱体 HAuCl_4 的质量分数 (0.3%(S2)和 0.45%(S3)),得到 Au 含量比例不同的 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$

纳米纤维。图 13(a~c)呈现出 S2 的纳米纤维结构,通过 HRTEM(图 13(d~g))可以明显的观察到 TiO_2 的 (101)晶面、 WO_3 的(200)晶面以及 Au 的晶格条纹。图 13h 也说明了 Au 与 TiO_2 之间存在着良好的接触,这为电子在两者间的转移创造了良好的前提条件。在紫外和可见光的照射下,测试光催化剂的制氢效率(图 13i)和稳定性(图 13j)。结果显示, TiO_2/WO_3 相对于 TiO_2 制氢速率提高到 $27.73\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,再引入 Au 后,催化剂的制氢速率提高到 $182.93\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在稳定性上,S3 样品 3 次循环的制氢速率一致。该催化剂具有较高的制氢活性的原因包含以下 4 个:(1) 催化剂的结构为间接 Z 型异质结(图 13k),减小了电子与空穴的复合几率;(2) Au 纳米颗粒所具有的等离子共振效应,增加了催化剂对可见光的吸收;(3) Au 作为电子媒介,接受来自 TiO_2 上的电子;(4) 甲醇等空穴捕获剂的加入,进一步抑制了电子与空穴的复合。除了 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$ 光催化剂,许多 TiO_2 基 Z 型异质结也表现出优异的制氢活性。其中含有 0.5%(w/w)的 Cu、Zn 掺杂的 CuZn-TiO_2 ^[96]在自然光的照射下,制氢速率达到了 $14\,521\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。 WO_{3-x} 量子点/

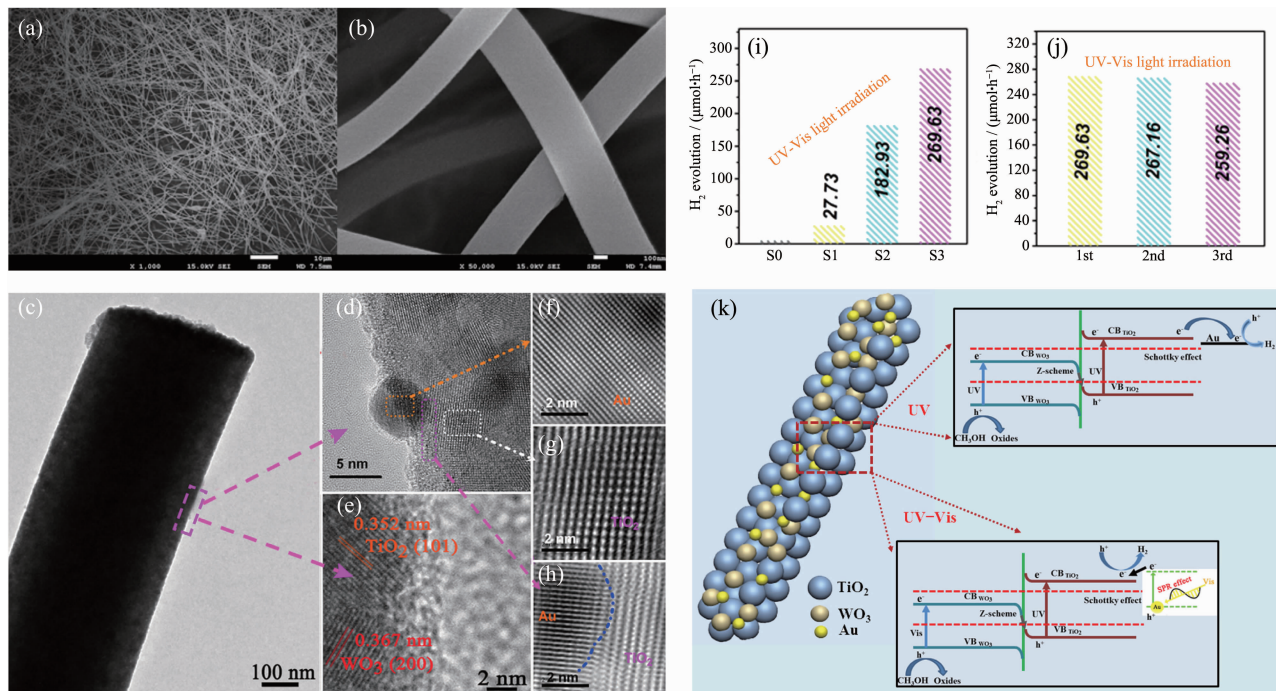


图 13 S2 样品的(a, b)SEM 图, (c) 低倍 TEM 图以及(d~h) HRTEM 图; 不同样品在紫外-可见光照射下的光催化制氢活性 (i) 以及稳定性 (j); (k) Z 型异质结 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$ 纳米纤维光催化制氢的机理图^[95]

Fig.13 (a, b) SEM images, (c) a low-resolution TEM image and (d~h) HRTEM images of as-prepared S2 sample; photocatalytic hydrogen production activity (i) and stability (j) of different samples under UV-Vis light irradiation; (k) schematic diagram of the photocatalytic H₂ generation over the Z-scheme heterojunction $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$ composite nanofibers^[95]

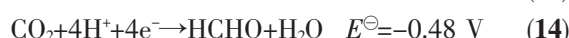
TiO_2 ^[94]在 300 W 氙灯照射下,也表现出高达 $17\,700\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的制氢速率。

构建 TiO_2 基 Z 型异质结有利于解决 TiO_2 可见光利用率低和电子-空穴易复合等缺点。另外,研究者在进行水分解的实验中,会加入空穴捕获剂,其目的是让空穴被捕获剂消耗掉,间接地减小电子与空穴的复合几率。常用的空穴捕获剂有硫化钠(Na_2S)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)^[118]、三乙醇胺(TEOA)^[119]、甲醇和乳酸^[120]等。同时,也加入贵金属 Pt^[107,121,122]作为助催化剂,加速电子向外部迁移,有利于氢气的产生。

4.3 CO_2 还原

CO_2 是大气的主要成分,但化石燃料燃烧排放的大量 CO_2 是引起温室效应的主要原因。1979 年,Inoue 等^[123]首次采用光电技术将 CO_2 还原为有机化合物,如

甲酸、甲醛、甲醇和甲烷。这一方案的提出既解决了 CO_2 的过量排放问题,又使还原生成的有机化合物作为新的能源被继续利用。近年来,随着太阳能资源的开发和利用,通过光催化实现 CO_2 还原成为研究的热点领域之一。我们总结整理了相关的研究工作,提出了 CO_2 还原存在以下 7 个还原反应^[8,124-125]:



CO_2 单电子捕获的标准氢电极电势($E^\ominus$)为 -1.90

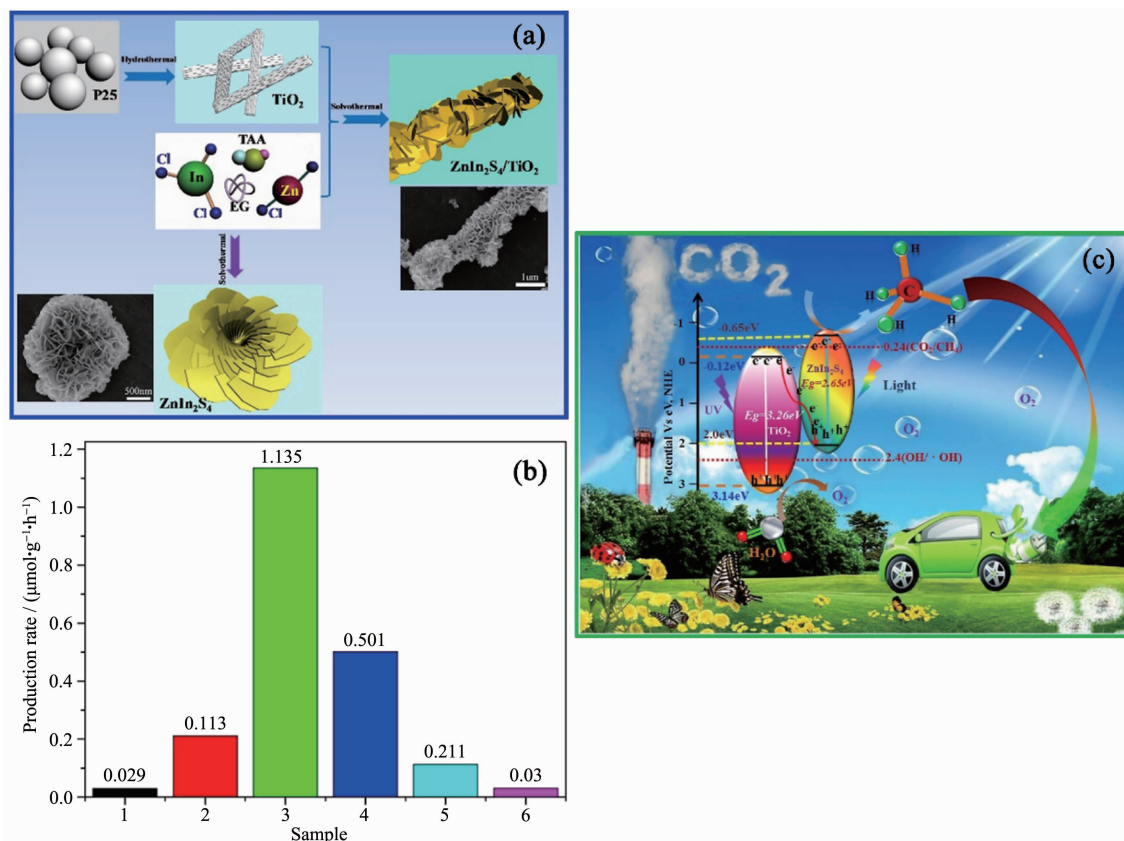


图 14 (a) 三维直接 Z 型光催化剂 ZnIn_2S_4 纳米片/ TiO_2 纳米带的制备示意图; (b) 甲烷的生成速率图; (1) ZnIn_2S_4 纳米片, (2) ZIS-0.25/TO ($\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 的物质的量比值 $n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=0.25$), (3) ZIS-0.33/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=0.33$), (4) ZIS-0.50/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=0.50$), (5) ZIS-1/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=1$) 和 (6) TiO_2 纳米带; (c) 紫外和可见光照射下的 ZnIn_2S_4 纳米片/ TiO_2 纳米带光催化机理图^[99]

Fig.14 Schematic illustration (a) of the fabrication of 3D ZnIn_2S_4 nanosheets/ TiO_2 nanobelts direct Z-scheme photocatalysts; (b) CH_4 generation velocity over (1) ZnIn_2S_4 nanosheets, (2) ZIS-0.25/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}$ (molar ratio of ZnIn_2S_4 to TiO_2) = 0.25), (3) ZIS-0.33/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=0.33$), (4) ZIS-0.50/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=0.50$), (5) ZIS-1/TO ($n_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}/n_{\text{TiO}_2}=1$) and (6) TiO_2 nanobelts; (c) Schematic diagrams for photocatalysis of ZnIn_2S_4 nanosheets/ TiO_2 nanobelts under UV-Vis irradiation^[99]

V(pH=7.0), 一般光催化剂的导带所处的能级均低于-1.90 V, 导带上的电子很难被 CO_2 所捕获, 因此单电子还原过程很难实现, 需要寻求其它反应途径。反应(12~16)为多电子还原, 反应的 $E^\ominus$ 在-0.5 V 左右, 反应相对容易发生。而反应发生的先后顺序与 $E^\ominus$ 有关, 电势越负, 反应越难进行, 因此多电子还原反应中, CO_2 的还原产物出现的先后顺序为 CH_4 、 CH_3OH 、 CO 和 HCO_2H 。另外, 多电子反应的 $E^\ominus$ 都比较接近, 因此各反应间存在竞争关系, 而在水体系下的 CO_2 还原, 也需要考虑制氢反应(17)与其它反应的竞争, 最终各反应的相互竞争导致 CO_2 还原的选择性不高, 但 CO_2 还原的潜在应用价值依然吸引着研究者们不断地去寻找合适的光催化剂并应用在 CO_2 还原上。随着光催化 CO_2 还原的持续发展, 相继报道出许多光催化剂, 金属有机框架(MOF)光催化剂^[125]、金属复合光催化剂^[123]、g- C_3N_4 基光催化剂^[126]、石墨烯基光催化剂^[127]和 TiO_2 基光催化剂^[41,65,98-99,124]等, TiO_2 基 Z 型异质结作为其中一种光催化剂对 CO_2 还原有较高的催化活性。Yang 等^[99]通过水热法将超薄的二维 ZnIn_2S_4 纳米片, 复合在一维的 TiO_2 纳米带上, 形成了一种三维的 Z 型光催化剂 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ (图 14a)。 ZnIn_2S_4 的能带间隙为 2.65 eV, 它的截止吸收波长为 468 nm, 因此在 Z 型异质结中作为可见光的响应物质。根据 ZnIn_2S_4 和 TiO_2 的能带分布(图 14c), TiO_2 导带上的电子与 ZnIn_2S_4 价带上的空穴复合, 最终保留着 TiO_2 价带上的空穴和 ZnIn_2S_4 导带上的电子。 ZnIn_2S_4 导带上的电子所处的电势为-0.65 eV, 低于 CO_2 多电子还原的电势。因而, 从热力学角度而言, 反应(12~16)的是可能发生的。在考察光催化剂还原 CO_2 生成 CH_4 的速率的实验中(图 14b), 与单一的材料近乎为零的生成速率相比较而言, Z 型异质结的 CH_4 生成速率有明显的提高。同时, ZnIn_2S_4 与 TiO_2 的比例也是影响 CH_4 的生成速率的关键因素, 当 ZnIn_2S_4 与 TiO_2 的物质的量之比为 1:3 时, CH_4 的生成速率达到最高, 为 $1.135 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

TiO_2 基 Z 型异质结在不降低 TiO_2 氧化还原能力的基础上, 通过引入窄带隙的半导体, 增强对可见光的吸收, 以及通过调控异质结的能带结构去调节光生电子的能级位置, 有选择地进行 CO_2 的还原反应。当前, TiO_2 基 Z 型异质结在光催化 CO_2 还原上的应用研究较少, 但其依然在光催化 CO_2 还原上具有很大的应用潜力。产物选择性低、光催化剂的稳定

性差和光能转换率低等是阻碍其实际应用的主要因素, 寻求突破这些阻碍的方法成为现阶段研究的主要目的。

5 结 论

光催化是一种将光能转换为化学能的绿色安全的技术, 在解决环境污染和能源危机这两大全球性问题上具有广阔的前景。光催化剂 TiO_2 基 Z 型异质结作为新型催化剂在继承 TiO_2 的优势基础上, 还具有氧化还原能力强、电子-空穴易分离和可见光利用率高(在引入窄带隙的半导体时)等性质, 并在光催化降解污染物、水分解和 CO_2 还原上得到了广泛的应用。

本文综述了 TiO_2 光催化剂、 TiO_2 异质结光催化剂、 TiO_2 基 Z 型异质结光催化剂的能带排列与电荷转移规则, 比较了 type-II 异质结和 Z 型异质结的异同点, 并在此基础上介绍了 3 种区分彼此的方法, 最后归纳整理了部分 TiO_2 基 Z 型异质结在光催化降解污染物、水分解和 CO_2 还原上的应用。综合以上讨论, TiO_2 基 Z 型异质结具有许多独特的优势, 但依然存在一些问题:(1) 对探索 Z 型异质结的光催化机理, 依然缺乏有效的手段和准确的理论支撑;(2) Z 型异质结分离电子和空穴的前提是电子与空穴的复合, 这样会导致催化剂表面载流子的浓度下降, 从而降低催化活性;(3) 如何有目的地构建 TiO_2 基 Z 型异质结而不是 type-II 异质结, 依然是一个难题。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Herrmann J M. *Catal. Today*, **1999**, **53**(1):115-129
- [3] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. *Water Res.*, **2010**, **44**(10):2997-3027
- [4] Shi Y M, Zhang B. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **45**(6):1529-1541
- [5] Zhu M S, Sun Z C, Fujitsuka M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **57**(8):2160-2164
- [6] Fang M, Dong G F, Wei R J, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**(23):1700559
- [7] Chen Y, Jia G, Hu Y F, et al. *Sustainable Energy Fuels*, **2017**, **1**(9):1875-1898
- [8] Oh Y, Hu X L. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(6):2253-2261
- [9] Qi K Z, Cheng B, Yu J G, et al. *Chinese J. Catal.*, **2017**, **38**(12):1936-1955
- [10] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. *Chem. Rev.*,

- 2014,114**(19):9919-9986
- [11] Cong Y, Li X K, Qin Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2011,107**(1): 128-134
- [12] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. *Appl. Catal. A*, **2004,265**(1):115-121
- [13] Cong Y, Zhang J L, Chen F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**(19):6976-6982
- [14] Hong X T, Wang Z P, Cai W M, et al. *Chem. Mater.*, **2005,17**(6):1548-1552
- [15] Xu S C, Zhang Y X, Pan S S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011,196**:29-35
- [16] Dong J Y, Han J, Liu Y S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014,6**(3):1385-1388
- [17] Wu M C, Chih J S, Huang W K. *CrystEngComm*, **2014,16**(46):10692-10699
- [18] Xing M Y, Yang B X, Yu H, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013,4**(22):3910-3917
- [19] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2010,114**(30):13118-13125
- [20] Cozzoli P D, Fanizza E, Comparelli R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004,108**(28):9623-9630
- [21] Ortel E, Sokolov S, Zielke C, et al. *Chem. Mater.*, **2012,24**(20):3828-3838
- [22] Yan B L, Zhang L J, Tang Z Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2017,218**:743-750
- [23] Wang M G, Han J, Hu Y M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016,8**(43):29511-29521
- [24] Khanchandani S, Kumar S, Ganguli A K. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016,4**(3):1487-1499
- [25] Xu F Y, Zhang L Y, Cheng B, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018,6**(9):12291-12298
- [26] Wang C C, Zhan Y, Wang Z Y. *Chemistry Select*, **2018,3**(6): 1713-1718
- [27] Lu D, Zhang G, K Wan Z. *Appl. Surf. Sci.*, **2015,358**:223-230
- [28] Cai J B, Wu X Q, Li S X, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016,4**(3):1581-1590
- [29] Mazierski P, Malankowska A, Kobylanski M, et al. *ACS Catal.*, **2017,7**(4):2753-2764
- [30] Zhang Y C, Li J, Xu H Y. *Appl. Catal. B*, **2012,123-124**:18-26
- [31] Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ. Sci. Technol.*, **1995,29**(3):841-845
- [32] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. *Chem. Rev.*, **2016,116**(12):7159-7329
- [33] Low J X, Yu J G, Jaroniec M, et al. *Adv. Mater.*, **2017,29**(20):1601694
- [34] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*, **2008,2**(7): 1487-1491
- [35] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. *ACS Nano*, **2010,4**(12):7303-7314
- [36] Liang Y Y, Wang H L, Casalongue H S, et al. *Nano Res.*, **2010,3**(10):701-705
- [37] Dai G P, Yu J G, Liu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011,115**(15): 7339-7346
- [38] Zhang Y, Xie Y H, Li J, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2014,71**(1):38-42
- [39] Xing X L, Zhu H H, Zhang M, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2018,8**(14):3629-3637
- [40] Tan B Y, Ye X Z, Li Y J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2018,24**:1-12
- [41] Aguirre M E, Zhou R X, Eugene A J, et al. *Appl. Catal. B*, **2017,217**:485-493
- [42] Hao J G, Zhang S F, Ren F, et al. *J. Colloid Interface. Sci.*, **2017,508**:419-425
- [43] Liu J J, Cheng B, Yu J G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016,18**(45):31175-31183
- [44] Reli M, Huo P W, Sihor M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2016,120**(43):8564-8573
- [45] Lu L Y, Wang G H, Zou M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,441**:1012-1023
- [46] Zhang G H, Zhang T Y, Li B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,433**:963-974
- [47] Wei H, McMaster W A, Tan J Z Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017,121**(40):22114-22122
- [48] Jiang G D, Yang X X, Wu Y, et al. *Mol. Catal.*, **2017,432**: 232-241
- [49] Tang Q, Meng X F, Wang Z Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,430**:253-262
- [50] Wang C L, Hu L M, Chai B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,430**:243-252
- [51] Gu W L, Lu F X, Wang C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017,9**(34):28674-28684
- [52] Ma L N, Wang G H, Jiang C J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,430**:263-272
- [53] Troppova I, Sihor M, Reli M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,430**: 335-347
- [54] Wang W, Fang J J, Shao S F, et al. *Appl. Catal. B*, **2017,217**: 57-64
- [55] Yan J Q, Wu H, Chen H, et al. *Appl. Catal. B*, **2016,191**: 130-137
- [56] Li J, Zhang M, Li Q Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017,391**: 184-193
- [57] Yu J G, Wang S H, Low J X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013,15**(39):16883-16890
- [58] Zheng X T, Yang L M, Li Y B, et al. *Electrochim. Acta*, **2019,298**:663-669

- [59] Li J, Zhang M, Li X, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **212**:106-114
- [60] Wang J, Wang G H, Wei X H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **456**:666-675
- [61] Li Y H, Lv K L, Ho W K, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **202**:611-619
- [62] Li Q, Xia Y, Yang C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **349**:287-296
- [63] Meng S G, Sun W T, Zhang S J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, **122**(46):26326-26336
- [64] Zhang Z, Yates J T. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(10):5520-5551
- [65] Xu F Y, Zhang J J, Zhu B C, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **230**:194-202
- [66] Tersoff J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1985**, **32**(10):6968-6971
- [67] Low J X, Dai B Z, Tong T, et al. *Adv. Mater.*, **2019**, **31**(6):1802981
- [68] Jiang W S, Zong X P, An L, et al. *ACS Catal.*, **2018**, **8**(3):2209-2217
- [69] Meng A Y, Zhu B C, Zhong B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **422**:518-527
- [70] Hu Z Z, Quan H H, Chen Z, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, **17**(1):51-59
- [71] Qin N, Liu Y H, Wu W M, et al. *Langmuir*, **2015**, **31**(3):1203-1209
- [72] Zhang J, Zhou D D, Dong S S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, **366**:311-320
- [73] Han X G, Kuang Q, Jin M S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(9):3152-3153
- [74] Duan Y Y, Liang L, Lv K L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **456**:817-826
- [75] Bard A J. *J. Photochem.*, **1979**, **10**(1):59-75
- [76] Xu Q L, Zhang L Y, Yu J G, et al. *Mater. Today*, **2018**, **21**(10):1042-1063
- [77] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, et al. *Nat. Mater.*, **2006**, **5**:782-786
- [78] Wu F J, Li X, Liu W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **405**:60-70
- [79] Liu X, Wang Z Q, Wu Y Z, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, **538**:689-698
- [80] Zou Y J, Shi J W, Ma D D, et al. *ChemCatChem*, **2017**, **9**(19):3752-3761
- [81] Zhao W, Liu J C, Deng Z Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, **43**(39):18232-18241
- [82] Gao H Q, Zhang P, Hu J H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **391**:211-217
- [83] Guo Y R, Xiao L M, Zhang M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **440**:432-439
- [84] Bai S, Wang L L, Li Z Q, et al. *Adv. Sci.*, **2017**, **4**(1):1600216
- [85] Kong L N, Zhang X T, Wang C H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **448**:288-296
- [86] Wang G, Zhang L J, Yan B L, et al. *ChemCatChem*, **2019**, **11**(3):1057-1063
- [87] Li J Z, Zhong J B, Si Y J, et al. *Solid State Sci.*, **2016**, **52**:106-111
- [88] Liao W J, Murugananthan M, Zhang Y R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, **17**(14):8877-8884
- [89] Chen B H, Li P R, Zhang S S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, **478**:263-270
- [90] Chi C Y, Pan J Q, You M Z, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2018**, **114**:173-178
- [91] Wang F L, Wu Y L, Wang Y F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **356**:857-868
- [92] Hu J H, Wang L J, Zhang P, et al. *J. Power Sources*, **2016**, **328**:28-36
- [93] Xu F Y, Xiao W, Cheng B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(28):15394-15402
- [94] Pan L, Zhang J W, Jia X, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**, **38**(2):253-259
- [95] Gao H Q, Zhang P, Zhao J T, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **210**:297-305
- [96] Subha N, Mahalakshmi M, Myilsamy M, et al. *Appl. Catal. A*, **2018**, **553**:43-51
- [97] Zhao J T, Zhang P, Wang Z, et al. *Sci. Rep.*, **2017**, **7**:16116
- [98] Wang D, Pan X Y, Wang G T, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(28):22038-22043
- [99] Yang G, Chen D M, Ding H, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **219**:611-618
- [100] Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B*, **2004**, **49**(1):1-14
- [101] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**(11):4206-4219
- [102] CUI Yan-Juan(崔言娟), WANG Yu-Xiong(王愉雄), WANG Hao(王浩), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**, **4**:428-437
- [103] Yan L, Gu Z J, Zheng X P, et al. *ACS Catal.*, **2017**, **7**(10):7043-7050
- [104] Lin H, Huang C P, Li W, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**, **68**(1/2):1-11
- [105] ZHANG Xiao-Dong(张晓东), YANG Yang(杨阳), LI Hong-Xin(李红欣), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**, **10**:1550-1559
- [106] Man X L, Wu R L, Lv H H, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, **132**(41):42627
- [107] Martin D J, Qiu K P, Shevlin S A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**(35):9240-9245
- [108] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(22):7520-7535

- [109]Yang Y, Niu S W, Han D D, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(19):1700555
- [110]Lu K Q, Xin X, Zhang N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(11):4590-4604
- [111]Li X, Shen R C, Ma S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**430**:53-107
- [112]Cao S, Wang C J, Fu W F, et al. *ChemSusChem*, **2017**,**10**(22):4306-4323
- [113]Naseri A, Samadi M, Pourjavadi A, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(45):23406-23433
- [114]Wang F Y, Song L F, Zhang H C, et al. *J. Electron. Mater.*, **2017**,**46**(8):4716-4724
- [115]Singh R, Dutta S. *Fuel*, **2018**,**220**:607-620
- [116]Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. *Science*, **2011**,**331**(6018):746-750
- [117]Yan B L, Zhou J, Liang X Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**392**:889-896
- [118]Wei R B, Huang Z L, Gu G H, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**231**:101-107
- [119]Zhang X Q, Luo D, Zhang W Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**232**:371-383
- [120]Chen W X, Fang J S, Zhang Y W, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**(9):4463-4474
- [121]Liu G, Niu P, Sun C H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(33):11642-11648
- [122]Yang P J, Zhao J H, Qiao W, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(45):18887-18890
- [123]Takeda H, Cometto C, Ishitani O, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(1):70-88
- [124]Sohn Y K, Huang W X, Taghipour F. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**396**:1696-1711
- [125]Crake A. *Mater. Sci. Technol.*, **2017**,**33**(15):1737-1749
- [126]Sun Z X, Wang H Q, Wu Z B A, et al. *Catal. Today*, **2018**,**300**:160-172
- [127]Low J X, Yu J G, Ho W K. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**,**6**(21):4244-4251