

Z型光催化材料的研究进展

李平 李海金 涂文广 周勇 邹志刚

Photocatalytic application of Z-type system

Li Ping Li Hai-Jin Tu Wen-Guang Zhou Yong Zou Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 094209 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094209

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺ 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究

Synthesis and upconversion luminescent properties of BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals

物理学报.2014, 63(15): 154211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154211>

高浓度 Er³⁺ 掺杂 Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ 晶体的吸收光谱与晶体场模型研究

Absorption spectra and crystal-field modeling of Er³⁺ doped in Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ crystal

物理学报.2014, 63(14): 144205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.144205>

基于电磁超材料的两种等效参数提取算法的比较分析

The comparisons between two retrieve algorithms for metamaterials

物理学报.2013, 62(4): 044218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044218>

Sr 和 Ba 替代对 Eu 掺杂 Ca_{2.955}Si₂O₇ 的结构和发光特性的影响研究

The influences of Sr or Ba substitution on the structure and luminescence properties for Ca_{2.955}Si₂O₇: 0.045Eu²⁺ phosphor

物理学报.2012, 61(14): 144209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.144209>

电场辅助溶解法实现玻璃表面金纳米粒子的形貌控制

Morphology control of gold nanoparticles on glass surface realized by electric field assisted dissolution method

物理学报.2012, 61(10): 104208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.104208>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

Z型光催化材料的研究进展*

李平²⁾³⁾ 李海金³⁾⁴⁾ 涂文广²⁾³⁾ 周勇^{1)2)3)†} 邹志刚^{1)2)3)‡}

1)(南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2)(南京大学物理系, 南京 210093)

3)(南京大学环境材料与再生能源研究中心, 南京 210093)

4)(安徽工业大学数理学院, 马鞍山 243002)

(2014年12月30日收到; 2015年3月4日收到修改稿)

与植物光合作用相似, Z型光催化材料体系是由电子传输介质、光还原剂和光氧化剂组成的双光子体系, 其应用于光催化反应具有很大的优势: 借助双光子激发过程, 在不同光催化剂上分别完成氧化反应和还原反应, 有效促进了光生电荷的分离和迁移. Z型反应体系中的光催化剂只需分别满足各自的光激发过程和对应的半反应, 为光催化材料的选择和设计提供了很大的空间. 光催化还原位点和氧化位点分别在两个光催化半导体上, 还原和氧化过程相互分离, 可以有效抑制逆反应的发生. 同时, 催化材料光还原剂中的光生空穴被来自光氧化剂中的光生电子复合, 光催化体系的稳定性随之增强. Z型光催化材料体系, 表现出了宽光谱响应, 高稳定性, 高光生载流子的分离效率, 强氧化还原能力, 具有广阔的应用前景.

关键词: 光催化材料, Z型光催化材料, 光生电子传输介质, 光生载流子分离

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.64.094209

1 引言

由于化石能源储量有限及其使用中带来的环境污染, 开发新的、可再生的清洁能源成为关系人类生存和可持续发展的重大课题. 太阳能是最洁净而又取之不尽的自然能源. 光合作用是绿色植物在光照作用下将二氧化碳和水转化为碳水化合物的过程, 人类赖以生存的能源和材料都直接和间接地来自光合作用. 人工光合作用(即模拟自然界中的光合作用)是在光辐照下, 利用光催化剂将太阳能转化为氢能(或碳氢燃料), 也可以净化环境. 因此, 光催化剂有望成为新能源利用和环境净化的关键, 为未来能源利用和环境污染处理提供一个可行的突破口. 它的应用代表了当前

最前沿的新能源利用和环境净化的发展趋势, 展现新能源开发和利用的广阔前景^[1]. 1972年日本东京大学的Fujishima和Handa利用金红石TiO₂作为光电极进行试验, 发现可将H₂O分解为H₂和O₂, 光催化剂的广泛研究由此开始.^[2] 以H₂O分解为例, 一方面, 光催化H₂O分解必须在动力学上可行, 半导体光催化材料吸收能量大于禁带宽度的光子并产生光生电子和空穴对, 未复合的光生电子与空穴分离并迁移至半导体的表面. 光生电子具有很强的还原能力, 可参与光催化还原反应, 将H₂O还原为H₂; 光生空穴具有很强的氧化能力, 可参与光催化氧化反应, 将H₂O氧化为O₂(图1)^[3]. 另一方面, 要想光催化H₂O分解在热力学上可行, 半导体材料必须满足H₂O的氧化电

* 国家重点基础研究发展计划(937计划)(批准号: 2014CB239302, 2011CB933303, 2013CB632404)、国家自然科学基金(批准号: 21473091, 51272101, 51202005)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2012015, BK20130053)、江苏省高校研究生科研创新计划(批准号: KYLX_0025)和安徽省教育厅高等学校省级自然科学重点研究项目(批准号: KJ2011A053)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zgzou@nju.edu.cn

位 ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 0.82$ eV, 相对于氢电极, pH = 7), H_2O 的还原电位 ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = -0.41$ eV, 相对于氢电极, pH = 7). 以 TiO_2 为例, TiO_2 的导带位置比 $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ 更负, TiO_2 的价带位置比 $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ 更正, 理论上讲, TiO_2 可将 H_2O 光分解为 H_2 和 O_2 . 而 TiO_2 对水的全分解必须借助偏压或复合其他材料才能实现^[4]. 半导体光催化剂的禁带宽度(带隙 E_g) 决定了其太阳光谱的响应范围, 禁带宽度越窄, 太阳光谱响应范围越宽, 能更好地利用太阳能. 所以从理论上讲, 只要合成的半导体光催化剂禁带宽度与光的能量相匹配, 其导带和价带位置与 H_2O 的还原和氧化电位相匹配, 光生载流子有效分离并迁移至半导体的表面, 就可以进行光催化分解 H_2O 得到 H_2 和 O_2 . 但是对于单一半导体来说很难实现水的全分解. 光激发和光生载流子迁移过程都集中在一个半导体上, 光生载流子易于体相复合. 光催化还原位点和氧化位点在同一光催化半导体的表面, 光生电子和空穴容易表面复合^[1]. 并且, 对于单一半导体光催化材料, 禁带宽度越窄, 越利于太阳光的利用. 但是导带底(CBM)越靠上(越负), 光还原能力越强, 价带顶(VBM)越靠下(越正), 光氧化能力越强, 这与半导体的光吸收范围对禁带宽度的要求相矛盾^[5,6]. 单一半导体材料的光吸收率, 与导价带位置相关的氧化还原能力, 光生载流子有效分离是制约光催化效率的主要原因. 因此, 设计和制备多相复合光催化材料是提高光催化性能的重要途径.

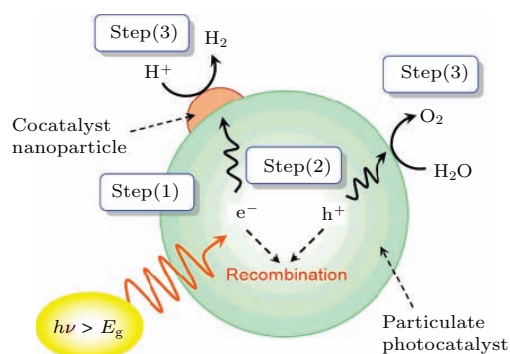


图1 半导体光催化 H_2O 分解过程 (E_g : 半导体禁带宽度, 来自文献^[3])

Fig. 1. Semiconductor Photocatalytic Water Splitting Process. E_g : band gap of semiconductor. Reproduced from Ref. [3] with permission. Copyright 2007, American Chemical Society.

纳米复合催化材料扩大了光响应范围, 增加了材料比表面积、增加了活性位点及促进了光生电荷的分离与迁移, 从而提高光催化性能. TiO_2/CdS ,

$\text{MoS}_2/\text{C}_3\text{N}_4$, ZnO/ZnGaON , $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 等异质结光催化材料的光生电荷在内建势场的作用下从一种光催化剂的导带(价带)跃迁到另一种光催化剂的导带(价带), 促进了光生电荷的分离与传输, 有利于光催化效率的提高^[7-11]. 光激发半导体 I, II, 光生电子和空穴分别聚集至半导体的导带, 价带上. 电位差的存在使得半导体 I 导带上的光生电子易于通过半导体接触面迁移至半导体 II 导带上, 参与光催化还原反应, 半导体 II 价带上的光生空穴易于通过半导体接触面迁移至半导体 I 价带上, 参与光催化氧化反应(图 2). 异质结光催化材料的氧化和还原反应分别发生在半导体 I 和半导体 II 上, 有利于光生电子和空穴的分离, 但半导体 I 的 VBM 相对于 II 靠上, 氧化能力减弱, 半导体 II 的 CBM 相对于 I 靠下, 还原能力减弱. 因此, 异质结光催化材料相对于半导体 I, II 的氧化、还原能力下降, 限制了它的广泛应用. 复合 Z 型光催化材料既能保证宽的光响应范围, 又能提高材料 I, II 的氧化、还原能力.

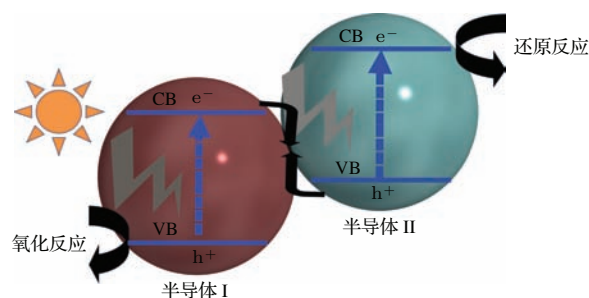


图2 异质结光催化材料体系模型

Fig. 2. Heterojunction Photocatalysts system.

2 Z型光催化体系的反应机理

Z型光催化反应是类比植物光合作用而被定义的. 它包括两个光系统(光系统 I, II)的光激发过程和一系列氧化还原中间体的转换^[12]. 光系统 II (PS II) 吸收光后发生 H_2O 的氧化反应, 其产生的电子通过传输通道-氧化还原中间体传递给光系统 I (PS I); 光系统 I 吸收光能产生电子, 形成具有强还原态辅 II (NADP) 用以还原 CO_2 生成糖类物质, 而自身被由 PSII 系统传来的电子所还原. 该反应中电子传递呈 Z 字形, 因此称为 Z 型 (Z-scheme) 反应(图 3), 该反应的量子效率接近 100%. Z 型反应一个重要的特点就是氧化还原中间体(电子传输介质)的存在实现了电子和空穴的有效传递和分离, 其独特之处最先应用于光催化分解 H_2O 体系

的设计. 选取导带和价带电位匹配的两种不同光催化材料构成光系统 PS I, PS II 以及电子传输介质 (氧化还原中间体), 构筑人工 Z 型光催化反应体系. PS I 和 PS II 吸光后分别产生电子空穴对, PS II 中的空穴氧化 H_2O 产生 O_2 , 光生电子则还原氧化剂 Ox (Oxidizing reagents) 生成还原剂 Red (Reducing reagents). PS I 中的光生电子还原 H_2O 产生 H_2 , 而空穴氧化还原剂 Red 生成氧化剂 Ox(如图 4) [13].

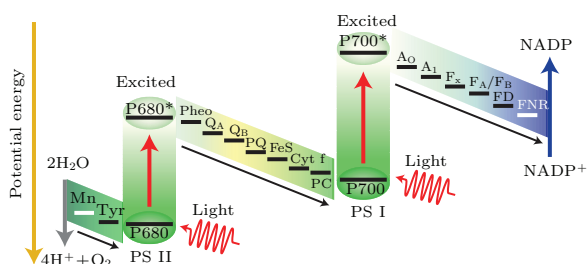


图3 植物光合作用过程 (P680 : 叶绿素, 吸收 680 nm 的光; P680* : 叶绿素的激发态; P700 : 叶绿素, 吸收 700 nm 的光, P700* : 叶绿素的激发态; Mn: 锰钙氧化物; Tyr: 酪氨酸; Pheo: 脱镁叶绿素; QA, QB: 电子受体; PQ: 质体醌; Cyt. f: 细胞色素 f; PC: 质体蓝素; A_o: 电子受体; A₁: 叶绿醌; F_X, F_A, F_B: Fe, S 中心; FD: 铁氧化还原蛋白; FNR: NADP 的还原剂; NADP: 辅酶 II. 来自文献 [12])

Fig. 3. Natural Photosynthesis Process. Charge-separation processes, including type I and II reaction centres (simplified Z-scheme). P680: pigment (chlorophyll) that absorbs 680 nm light in photosystem II (PSII); P680*: the excited state of P680; P700 : pigment (chlorophyll) that absorbs 700 nm light in photosystem I (PSI); P700*: the excited state of P700. Mn: manganese calcium oxide cluster; Tyr: tyrosine in PSII; Pheo: pheophytin, the primary electron acceptor of PSII; Q_A plastoquinone electron acceptor; Q_B: secondary plastoquinone electron acceptor; PQ: plastoquinone; FeS: Rieske iron sulphur protein; Cyt. f: cytochrome f; PC: plastocyanin; A_o phylloquinone; F_X, F_A, F_B: primary electron acceptor of PSI; A₁: : three separate iron sulphur centres; FD: ferredoxin; FNR: nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP) reductase. Reproduced from Ref. [12] with permission. Copyright 2012, Nature photonics.

Z 型光催化体系首先被用于液相光催化反应 [14], 通常离子型氧化还原对 (例如 Fe^{3+}/Fe^{2+} , IO_3^-/I^- 等) 作为光生电子的传输载体 (图 3). 电子接收体 Ox 被 PSII 导带上的电子光还原为 Red, 电子给体 Red 被 PSI 价带上的空穴光氧化为 Ox. 最终实现 PSI 导带上的光生电子参与光催化还原反应, PSII 价带上的光生空穴参与光催化氧化反应. 因此, Ox/Red(光生电子传输对) 有利于光生载流

子的界面传输. 然而, 在 Z 型光催化剂表面 Ox/Red 的转换不利于光催化反应的进行. PSI 导带上的电子被 Ox 俘获, PSII 价带上的空穴被消耗减少了参与光催化的光生载流子的数目, 从而影响光催化效率. 这可以通过担载共催化剂来减弱离子型光生载流子传输介质表面反应的影响. 而 Ox/Red 吸收光, 一定程度上减少了光催化剂俘获的光子数量, 但不能避免 [15]. 另外 Ox/Red 的稳定性也是 Z 型光催化体系应用于光催化要考虑的问题. Ox/Red 作为电子传输介质的 Z 型光催化材料很难应用于光降解因为有机物的降解阻碍 Ox/Red 的还原氧化反应. 因此, 人们在 Z 型光催化光解水体系中开发出全固态 Z 型光催化体系, 更广泛地用于气相光催化和降解反应.

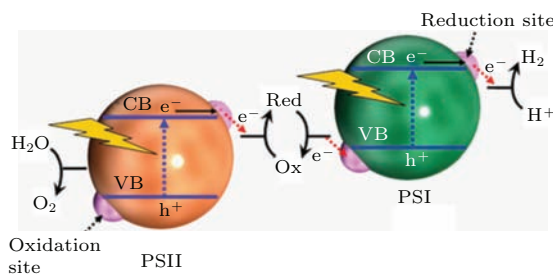


图4 Z 模型水分解体系模型 (来自文献 [13])

Fig. 4. Z Scheme Photocatalytic Water Splitting System. Reproduced from Ref. [13] with permission. Copyright 2012 Wiley Online Library.

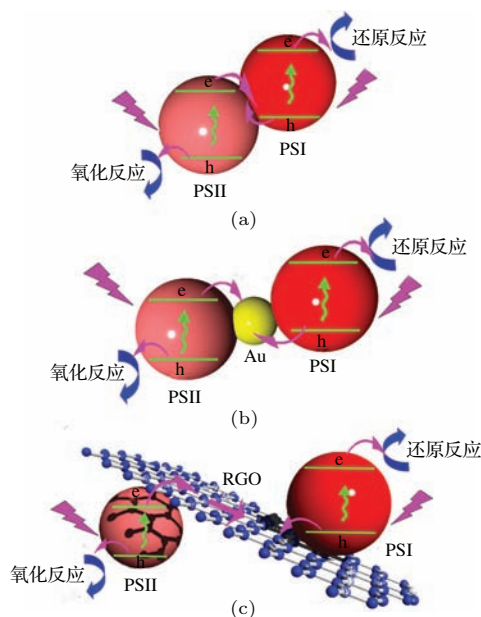


图5 全固态 Z 模型体系 (a) PSI-PSII; (b) PSI-Au-PSII; (c) PSI-RGO-PSII

Fig. 5. All Solid State Z-Scheme Photocatalysts. (a) PSI-PSII; (b) PSI-Au-PSII; (c) PSI-RGO-PSII.

光生载流子可以通过 PSII, PSI 的接触界面复合, 接触面的紧密程度是制约光催化效率的主要因素(图 5(a)). 固相导体因良好的导电性, 稳定, 无逆向反应, 作为光生电子传输介质被越来越多的考虑. 导体在两半导体 (PSII, PSI) 接触面间形成低电阻的欧姆接触, PSII 导带上的光生电子通过导体转移至 PSI 的价带, 一定程度上缩短了光生电子的传输距离^[16]. 并且这种 Z 型光催化体系不再受液相反应和光降解的限制. 光生载流子也可以通过半导体的接触面传输, 但接触面的紧密程度和面间电阻限制了它的广泛应用.

目前, 具有良好导电性的 Au, Ag, Cd, W 等金属和层状石墨烯 RGO 已经被选为全固态 Z 型光催化材料光生载流子的传输介质^[5,6]. 光激发半导体 (PSII, PSI), 分别在其导带、价带处产生光生电子、空穴, PSII 导带上的电子经由金属或 RGO 传至 PSI 价带复合, 这样 PSII, PSI 上的光生载流子就不会自相复合. PSI 导带上的光生电子最终参与光催化还原反应, PSII 价带的光生空穴最终参与光催化氧化反应(如图 5).

Z 型反应电子传输介质经历了从离子态到固态的转变. 1997 年, Sayama 等首次报道了以 WO_3 , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 组成的双光子激发光催化分解水制氢悬浮体系的研究结果.^[14] Fe^{2+} 吸收光产生的 Fe^{2+} 和 H^+ 作用放出 H_2 , 生成的 Fe^{3+} 则被光激发 WO_3 产生的电子还原为 Fe^{2+} , 而光激发产生的价带空穴则把 H_2O 氧化成 O_2 . 1998 年, Fujihara 等报道了利用 TiO_2 组成的 Z 型光分解水反应^[17]. Kudo 及其合作者将 Pt/SrTiO_3 : Rh 与 BiVO_4 , Bi_2MoO_6 等作为光催化剂, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为电荷传递体, 建立了具有可见光响应的 Z 型反应体系, 在 440 nm 的量子产率达到了 0.3%, 把光响应拓展到了 520 nm^[18]. 此后 Z 型体系在太阳能水的全分解中广泛报道, 如 Pt/SrTiO_3 : Rh- BiVO_4 - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Pt}/\text{TaON-PtO}_x/\text{WO}_3$ - IO_3/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, IO_3/I^- 是电子传输介质^[19]. Z 型水分解体系中的两种光催化剂以及电子介质往往悬浮在液体中, 影响光的高效吸收, 电子亦不能进行有效传递; 在一定条件下, 离子型电子介质可能会被光生电子(或空穴)选择性的还原(或氧化), 或与 H_2 (O_2) 发生反应; 离子型电子介质还可能会引起一些逆反应; 有颜色的离子型电子介质还可能会吸收一部分入射光. 因此, 在光催化水分解体系中, 人们开发出全固态 Z 型反应体系. 2006 年, Tada 等报道了利用 Au 作为空间电子传输介质的 Z 型结构^[20]. CdS 导带上的

光生电子用于光还原, TiO_2 价带上的光生空穴用于光氧化, $\text{Au@CdS}/\text{TiO}_2$ 电子吸收光谱的波长偏移证实 TiO_2 导带上的光生电子经 Au 传输至 CdS 价带上与空穴复合. 半导体面间接触也可实现 Z 型反应^[21], 而具有良好导电性的 Au, W、还原石墨烯 (RGO) 等成为光生电荷传输通道, 与半导体形成欧姆接触, 有利于光生电子空穴界面转移和传输.

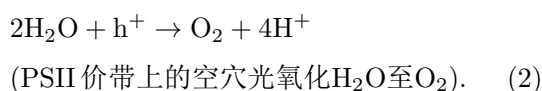
3 Z 型光催化材料的应用

3.1 H_2O 分解

氢能具有无污染, 燃烧值高, 资源广泛等优点. 目前主要的制氢途径有化石资源重整和电解水, 但是化石资源重整需要消耗自然界有限的化石资源且造成环境污染, 电解水需要消耗额外的电能. 而利用丰富的太阳能和水资源, 光分解水制氢, 不会产生环境污染和消耗额外的能源, 被认为是最理想的制氢途径, 因而受到世界各国的广泛重视. 因此, 利用太阳能分解水制氢气是未来新能源发展的方向. 对于单个半导体, 吸收大于能带的光子, 电子被激发至半导体的导带用于 H_2O 还原产生 H_2 , 同时空穴在价带上产生并用于 H_2O 氧化产生 O_2 . 半导体必须满足水分解的对氧化还原电位的要求, 导带底要比 H^+ 的还原电势更负 ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.41 \text{ eV}$, 相对于氢电极, $\text{pH} = 7$), 价带顶要比 H_2O 的氧化电势更正 ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 0.82 \text{ eV}$, 相对于氢电极, $\text{pH} = 7$)^[22]. 因此, 对半导体带隙 E_g 的要求是大于 1.23 eV. 自 Fujishima 和 Honda 发现光催化分解水成 H_2 和 O_2 后, 光催化分解水制氢研究成为全世界关注的研究方向, 开发了一系列半导体光催化剂^[2]. 早期光催化研究主要集中在紫外光响应的 TiO_2 ($\lambda < 400 \text{ nm}$) 上, 但紫外线仅约占太阳光谱 4%, 对太阳能的利用率很低. 窄带隙的半导体有利于光吸收, 但还原氧化能力受限. 到目前为止, 仅仅利用太阳光在一个半导体上水的全分解很难实现, 原因可能是对于单个半导体材料, Ox/Red 不能分别俘获光生电子和空穴实现转换, 半导体氧化还原能力有限; 同时, 还原位点和氧化位点在同一半导体而产生的逆向反应 ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) 也制约了水的全分解^[19]. Z 型光催化材料可以选择窄带隙, 导带底比 H^+ 的还原电势更负的 PSI, 价带顶比 H_2O 的氧化电势更正的 PSII, 既能保证对光的充分利用, 强的氧化还原能力, 还为水的全分解实现提供途径.

表1 目前报道的Z型光催化水分解体系
Table 1. Summary of Z-Scheme water splitting systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	产率 (/μmol·h ⁻¹)	最大量子效率/%	文献
1	Fe ²⁺ (<280)	RuO ₂ /WO ₃ (<460)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	H ₂ : 38 O ₂ : 15		[14]
2	Br ₂ /Br(<400)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ (<280)		H ₂ : 2.8 O ₂ : 1.3		[17]
3	Pt/SrTiO ₃ : Cr-Ta(<700)	Pt/WO ₃ (<460)	I/IO ₃	H ₂ : 0.21 O ₂ : 0.11	0.1 (420.7 nm)	[28]
4	Pt/TiO ₂ 锐钛矿相 (<400)	TiO ₂ 金红石相 (<400)	I/IO ₃	H ₂ : 3.1 O ₂ : 1.5		[29]
5	Pt/SrTiO ₃ (<52)	BiVO ₄ (<520)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	H ₂ : 15 O ₂ : 7.2	0.3 (440 nm)	[18]
6	Pt/TaON(<500)	Pt/WO ₃ (<460)	I/IO ₃	H ₂ : 24 O ₂ : 12	0.4 (420 nm)	[30]
7	PbBi ₂ Nb _{1.9} Ti _{0.1} O ₉ (<430)	WO ₃ (<460)	W	H ₂ : 49.3 O ₂ : 741		[31]
8	Pt/TiO ₂ (<40)	NO ₃ (<260)	NO ₂ /NO ₂ (N ₂ O ₄)	H ₂ : 170 O ₂ : 80.4		[32]
9	Pt/CdS(<540)	TiO ₂ (<400)	Au	H ₂ : 0.01		[20]
10	m-ZrO ₂ /TaON(<500)	Pt/WO ₃ (<460)	I/IO ₃			[33]
11	Pt/ATaO ₂ N (A = Ca, Sr, Ba)	Pt/WO ₃ (<460)	I/IO ₃		0.1(420-440 nm)	[34]
12	Pt/SrTiO ₃ (<520)	BiVO ₄ (<520)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	H ₂ : 0.24 O ₂ : 0.12		[35]
13	染料吸附的 Pt/H ₂ K ₂ Nb ₆ O ₁₇ (<750)	IrO ₂ -Pt/WO ₃ (<460)	I ₃ ⁻ /I ⁻		<0.1 (500 nm) 产 H ₂	[36]
14	Pt/SrTiO ₃ (<520)	BiVO ₄ (<520)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺		1.7 (420 nm)	[23]
15	Pt/ZrO ₂ /TaON (<520)	Ir/TiO ₂ /Ta ₃ N ₅ (<600)	I/IO ₃			[37]
16	Pt/ZrO ₂ /TaON (<520)	Ir/R-TiO ₂ /Ta ₃ N ₅ (<600)	I/IO ₃			[38]
17	CdS (<540)	Ti _{0.96} O _{1.96} C _{0.04} (<477)	Au	H ₂ : 433.2	23.6(420 nm)	[39]
18	Ru/SrTiO ₃ : Rh (<520)	BiVO ₄ (<520)	RGO	H ₂ : 11 O ₂ : 5.5	1.03 (420 nm)	[26]
19	Pt/ZrO ₂ /TaON (<520)	RuO ₂ /TaON (<520)	I/IO ₃			[40]
20	CdS(<540)	ZnO (<387)	Cd	H ₂ : 1920		[27]
21	Pt/SrTiO ₃ : Rh (<520)	Ru/SrTiO ₃ : In/V (<520)	I/IO ₃		0.33 (360 nm) 0.056 (420 nm) 0.039 (480 nm)	[41]
22	Ru/SrTiO ₃ : Rh (<520)	Ta ₃ N ₅ (<600)		H ₂ : 0.3 O ₂ : 0.1		[42]
23	Pt/SrTiO ₃ : Cr/Ta (<550)	Cs ⁺ -PtO _x /WO ₃ (<460)	I/IO ₃ , I/I ₃			[15]
24	Ru/SrTiO ₃ : Rh (<520)	BiVO ₄ (<520)	[Co(bpy) ₃] ^{3+/2+} 或 [Co(phen) ₃] ^{3+/2+}		2.1 (420 nm)	[43]
25	CdS (<540)	TiO ₂ (<387)	Au	H ₂ : 3.2		[44]
26	SrTiO ₃ : Rh (<520)	BiVO ₄ (<520)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	H ₂ : 1.2 O ₂ : 0.6	3.9-4.2 (420 nm)	[24]
27	Pt/Si (<1060)	IrO ₂ /TiO ₂ (锐钛矿相)(<387)		H ₂ : 2.1 O ₂ : 1.1		[21]
28	Pt/Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ (<650)	TiO ₂ (<387)	I/IO ₃	H ₂ , O ₂ 摩尔比约 2 : 1		[45]



H⁺ 在 PSI 上被还原成 H₂, H₂O 在 PSII 上被氧化成 O₂, 还原, 氧化位点在不同的半导体上有利于光生载流子的有效分离, 有利于产物 H₂, O₂ 的分离, 有效抑制逆向反应的进行. 近年来, Z 型光催化材料已经被广泛的用于水的全光解(如表 1). 随着 Z 型光催化材料广泛应用, 光催化全水分解的量子效

率得到很大提升. 例如, 2004 年 Kudo 首次报道了 Z 型光催化材料 Pt/SrTiO₃-BiVO₄- Fe²⁺/Fe³⁺ 体系具有 0.3% 的量子效率 [18], 2009 年其量子效率增加到 1.7%, 为原来的六倍左右 [23], 而到 2013 年它的最高效率达到了 4.2% [24]. 因此, Z 型光催化体系表现出在光解水制氢方面的巨大潜力. 另一方面, 固态电子传输介质被首先应用于 Z 型光解水体系 [20], 2006 年, Tada 等用电子吸收谱的偏移首次证实了 Au 可以作为 CdS-TiO₂-Au Z 型光催化材料的电子传输介质 [20]. 此后, Ag, RGO, Cd 等具有良

好导电性的固体被依次的应用于Z型复合材料结构中^[25-27], 近几年, Z型光催化材料被广泛地应用到气相和光降解反应体系中.

3.2 CO₂ 还原

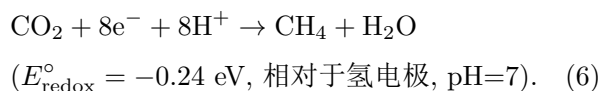
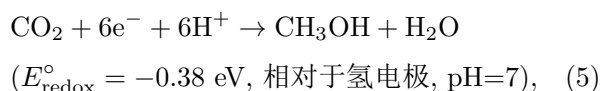
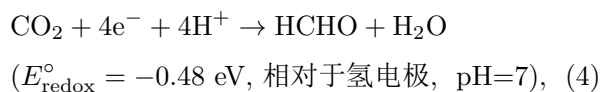
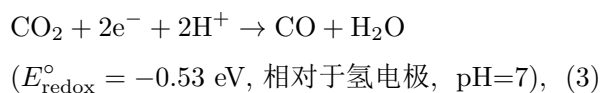
CO₂ 还原, 即人工光合作用, 将 CO₂ 还原为碳氢燃料(如甲烷), 是一个多电子参与的光催化还原反应^[46-48]. 当入射光的能量大于或等于半导体的带隙 E_g 时, 半导体价带上的电子吸收光子被激发, 进入能量较高的导带, 而在价带上留下空穴, 即在半导体中产生光生电子-空穴对, 并从半导体内部迁移至表面^[49,50]. 光生电子具有很强的还原能力, 以 H₂O 作为还原剂, 能将 CO₂ 还原从而得到

HCHO, HCOOH, CH₃OH, CH₃COOH 和 CH₄ 等碳氢化合物^[51]. 光生空穴是强氧化剂, 具有很强的氧化能力, 可以氧化 H₂O, 放出 O₂. 要想光还原 CO₂ 在热力学上可行, 半导体材料必须满足 H₂O 的氧化电位 ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 0.82 \text{ eV}$, 相对于氢电极, pH=7), CO₂ 的还原电位 (CO: -0.53 eV , HCHO: -0.48 eV , CH₄: -0.24 eV), 相对于水分解对材料的还原能力有更高的要求. Z模型要选择价带电位比 O₂/H₂O 氧化电位更正的材料提供氧化反应位点, 导带电位比 CO₂/碳氢化合物的还原电位更负的材料提供还原反应位点. Z模型要满足 CO₂ 还原对导价带位置的要求, 未来可能用来通过Z模型中半导体的选择实现对Z模型中氧化还原电位的调控, 从而实现 CO₂ 还原产物的选择.

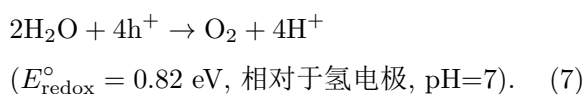
表2 目前报道的Z型光催化CO₂还原体系
Table 2. Summary of Z-scheme CO₂ reduction systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	产率	转化效率/%	文献
1	InP/[MCE ₂ A+MCE ₄] (<918)	Pt/TiO ₂ (<387)	Cu	HCOOH: 0.22 μmol·cm ⁻² ·h ⁻¹		[53]
2	CuO (<730)	TiO ₂ (<387)		甲酸甲酯		[55]
3	InP/[RuCP](<900)	Reduced SrTiO ₃ (<400)	Ag	HCOOH: 0.31 μmol·h ⁻¹	0.14 (太阳光)	[54]
4	RuBLRu'(<614)	TaON (<500)	Ag	HCOOH: 2.4 nmol·h ⁻¹ H ₂ : 730.6 nmol·h ⁻¹		[58]
5	Pt/Fe ₂ V ₂ O ₁₄ g(<677)	CdS (<540)	RGO	CH ₄ : 1.57 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹		[56]
6	CdS (<540)	TiO ₂ (<387)		甲酸环己酯: 22.21.57 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 环己酮: 20 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹		[59]
7	Si(<1107)	TiO ₂ (<387)		CH ₃ OH	光子: 18.1	[60]

PSI 导带上的电子参与的反应:



PSII 价带上的空穴参与的反应:



PSI 导带的光电子在 H⁺ 的作用下把 CO₂ 还原为 CO, HCHO, CH₃OH, CH₄ 等, PSII 价带上的空穴把 H₂O 氧化为 O₂. 相比于 Z 型光解水体系, 作为

最接近植物光合作用的 Z 型光催化还原 CO₂ 体系还处于刚起步阶段(如表 2). 原因可能是光分解 H₂O 是 4 个电子转移过程, 产物相对单一 (H₂ 和 O₂). 而 CO₂ 还原过程不仅涉及到 H₂O 的氧化, 而且还关系到形成的电子和 H⁺ 传递给 CO₂, 如 CO₂ 转化成 CH₄ 反应, 是一个 8 电子转移过程, 光催化还原 CO₂ 所涉及的体系和反应机理、中间态和产物更为复杂^[52]. 2011 年 Arai 等构建了双电极还原 CO₂ 的 Z 型反应体系, 将 CO₂ 选择性还原为 HCOO⁻, 在 AM1.5 模拟太阳光下转化效率为 0.03%—0.04%^[53]. 随后他们所报道的 Z 型 STiO₃-InP-RuCP 光催化还原 CO₂ 体系, 转化效率达到了 0.14%^[54]. 天津大学辛峰教授报道了利用 CH₃OH 还原 CO₂ 为甲酸甲酯的 Z 型光催化反应体系 CuO/TiO₂^[55]. 南京大学周勇教授开发出可见光响应 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) Z 型光催化还原 CO₂ 体系 Fe₂V₄O₁₃/RGO/CdS, CdS 的光生空穴将 H₂O 氧化释放出 O₂, Fe₂V₄O₁₃ 的光生电子将 CO₂ 还

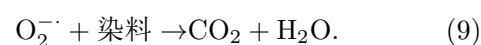
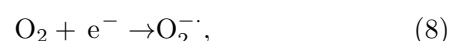
原为 CH_4 [56]. 尽管光催化还原 CO_2 制备碳氢燃料取得了长足进展, 人们通过多种举措提高光催化性能, 但是转化效率仍然比较低. 一方面由于 CO_2 作为碳的最高价化合物具有非常高的化学稳定性. CO_2 的还原过程不论从热力学角度还是动力学角度来讲都是非常不容易的. 将 CO_2 单电子还原为 CO_2^- 自由基需要较高的还原电位 (-1.9 V 相对于标准氢电极), 所以多电子还原在热力学上更有利于进行 [57]. 然而, 多电子还原过程不仅涉及到 H_2O 的氧化, 还关系到光生电荷的分离与传输, 而且两者必须同时进行. 另一方面, 单一的光催化剂以及一些复合光催化材料中的光生电子与空穴复合率仍然很高, 只有很少部分参与了光催化反应, 很难高效地还原 CO_2 . 因此, 设计和制备高效还原 CO_2 光催化体系仍然是未来 Z 型光催化材料的发展方向.

3.3 环境净化

半导体光催化技术具有低能耗、易操作的特点, 能使几乎所有有机污染物降解为 CO_2 , H_2O 和其他无机物, 不产生二次污染, 是目前光化学方法应用于污染控制的诸多研究中的一个热点. 光催化方法能将多种有机污染物彻底矿化去除, 特别是生物难降解的有毒有害物质, 为环境污染深度净化提供了一种极具前途的技术. 1976年, Carey 等发现在紫外光的照射下, TiO_2 半导体颗粒水溶液体系可以氧化对多氯联苯, 反应物即可全部脱氯, 且中间产物中没有联苯, 使其完全矿化转变为 H_2O 和

CO_2 等小分子, 从而开辟了光催化降解污染物的研究. [61]. 1981年, Fujihira 等采用 TiO_2 催化剂对水中芳香烃类化合物进行光催化降解研究, 结果表明这些有机污染物能够基本完全降解, 被降解为 CO_2 和 H_2O 等无害物质. [62]. 大量研究结果表明几乎所有的有机污染物包括染料、简单芳香族化合物、苯类、醇类、烷烃、卤代烃、油类、表面活性剂等都能光催化降解, 大多数染料的降解率可达 95% 以上. 由于染料抑制离子型电子传输介质 Ox/Red 的转换, 离子型 Z 型光催化体系不适用于光降解, 固态 Z 型光催化剂的出现有效提高了光降解效率.

PSI 导带上的电子参与的反应:



PSII 价带上的空穴参与的反应:



PSI 导带的光电子被 O_2 俘获用来还原染料, 最终还原为二氧化碳和水, PSII 价带上的空穴被用来氧化. 2009年, Wong 等用 $\text{AgBr-Ag-Bi}_2\text{WO}_6$, 固态 Z 型光催化体系, 利用可见光对普施安红和五氯苯酚进行降解, Ag 作为 AgBr , Bi_2WO_6 光生载流子复合中心, AgBr 导带上的光电子用于染料光还原, Bi_2WO_6 价带上的光空穴用于染料的光氧化 [25]. 固态 Z 模型体系用于光降解由此开始 (如表 3). Z 型光催化材料相对于单一半导体材料性能得到大大提升, 这归因于 Z 型光催化剂高的载流子分离效率, 宽的光响应范围和相对强的氧化还原能力.

表 3 目前报道的 Z 型光催化降解体系

Table 3. Summary of Z-scheme organic matter degradation systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	降解物质	降解率/%	文献
1	AgBr (<490)	Bi_2WO_6 (<470)	Ag	普施安红, 五氯苯酚	85 (1 h) 62(1 h)	[25]
2	CdS (<540)	TiO_2 (<387)	Au	亚甲基蓝	72(2 h)	[16]
3	CaFe_2O_4 (<670)	WO_3 ($\lambda < 60$)	Ag	乙醛	99(48 h)	[63]
4	AgCl (<382)	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<500)	Ag	甲基橙	87(4 h)	[64]
5	AgBr (<490)	BiOBr (<427)	Ag	罗丹明 B	99(44 min)	[65]
6	AgI (<521)	AgBr (<490)	Ag	甲基橙	97 (16 h)	[66]
7	AgCl (<382)	TaON (<453)	Ag	罗丹明 B 橙黄 7	96.6(140 min) 98(100 min)	[67]
8	CaFe_2O_4 (<670)	WO_3 (<460)		乙醛	51 (4 h)	[68]
9	AgI (<521)	Ag_3PO_4 (<512)	Ag	甲基橙	84(18 min)	[69]
10	$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (<450)	Ag_3PO_4 (<512)	Ag	甲基橙	99 (5 min)	[70]
11	石墨烯 (<885)	AgCl (<382)	Ag	亚甲基蓝	>90 (50 min)	[71]
12	AgCl (<382)	$\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (<443)	Ag	罗丹明 B 橙黄 7	94(30 min) 99(30 min)	[72]
13	Cu_2O (<450)	$\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (<345)	Au	罗丹明 B	> 80 (2 h)	[73]

4 结论和展望

Z型光催化反应体系具有很大的优势:借助双光子激发过程,在不同光催化剂上分别完成氧化反应和还原反应;Z型反应体系中的光催化剂只需分别满足各自的光激发过程和对应的半反应,为光催化材料的选择和设计提供了很大的空间;还原和氧化过程相互分离,可以有效抑制逆反应的发生;Z型反应体系中的光生电子与空穴能有效分离与传输;发生还原反应的催化材料中的光生空穴被来自发生氧化反应的催化材料中的光生电子复合,光催化体系的稳定性随之增强.Z型光催化反应体系已在 H_2O 分解, CO_2 还原,光降解中广泛应用.Z型光催化反应体系中电子传输介质分为离子型介质和固态介质.离子型电子传输介质主要用于液相反应,它可能会引起一些逆反应;有颜色的离子型电子介质还可能会吸收一部分入射光.因此,人们开发出全固态Z型光催化反应体系.然而,全固态Z型光催化剂的应用仅仅处于起步阶段,目前报导的一些Z型光催化体系的光催化效率还是很低,它的光俘获,稳定性,氧化还原能力,光生载流子的分离效率与实际应用还有很长的距离,需要继续探索.

参考文献

- [1] Chen X, Shen S, Guo L, Mao S 2010 *Chem. Rev.* **110** 6503
- [2] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [3] Maeda K, Domen K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7851
- [4] Zhang Z, Zhang L, Hedhili M N, Zhang H, Wang P 2013 *Nano Lett.* **13** 14
- [5] Wang Z, Huang B, Dai Y, Liu Y, Zhang X, Qin X, Wang J, Zheng Z, Cheng H 2012 *CrystEngComm* **14** 1687
- [6] Zhou P, Yu J, Jaroniec M 2014 *Adv. Mater.* **26** 4920
- [7] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124
- [8] Cheng H, Huang B, Dai Y, Qin X, Zhang X 2010 *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **26** 6618
- [9] Su J, Zou X X, Li G D, Wei X, Yan C, Wang Y N, Zhao J, Zhou L J, Chen J S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 8064
- [10] Hou Y, Wen Z, Cui S, Guo X, Chen J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6291
- [11] Zhong M, Ma Y, Oleynikov P, Domen K, Delaunay J J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1693
- [12] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R 2012 *Nat. Photonics* **6** 511
- [13] Li H, Zhou Y, Tu W, Ye Y, Zou Z 2014 *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.201401636
- [14] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, Okabe K, Abe Y, Arakawa H 1997 *Chem Phys Lett* **277** 387
- [15] Miseki Y, Fujiyoshi S, Gunji T, Sayama K 2013 *Catal. Sci. Technol.* **3** 1750
- [16] Zhu H, Yang B, Xu J, Fu Z, Wen M, Guo T, Fu S, Zuo J, Zhang S 2009 *Applied Catalysis B: Environmental* **90** 463
- [17] Fujihara K, Ohno T, Matsumura M 1998 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3705
- [18] Kato H, Hori M, Kouta R, Shimodaira Y, Kudo A 2004 *Chemistry Letters* **33** 1348
- [19] Abe R, Sayama K, Sugihara H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16052
- [20] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, Akita T, Tanaka K 2006 *Nat Mater.* **5** 782
- [21] Liu C, Tang J, Chen H M, Liu B, Yang P 2013 *Nano Lett.* **13** 2989
- [22] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [23] Sasaki Y, Nemoto H, Saito K, Kudo A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 17536
- [24] Kato H, Sasaki Y, Shirakura N, Kudo A 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 12327
- [25] Zhang L, Wong K H, Chen Z, Yu J C, Zhao J, Hu C, Chan C Y, Wong P K 2009 *Applied Catalysis A: General* **363** 221
- [26] Iwase A, Ng Y H, Ishiguro Y, Kudo A, Amal R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11054
- [27] Wang X, Liu G, Wang L, Chen Z, Lu G Q, Cheng H 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 42
- [28] Sayama K, Mukasa K, Abe R, Abe Y, Arakawa H 2001 *Chem. Commu.* 2416
- [29] Abe R, Sayama K, Domen K, Arakawa H 2001 *Chemical Physics Letters* **344** 339
- [30] Abe R, Takata T, Sugihara H, Domen K 2005 *Chem. Commun.* 3829
- [31] Kim H G, Jeong E D, Borse P H, Jeon S, Yong K, Lee J S, Li W, Oh S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 064103
- [32] Sayama K, Abe R, Arakawa H, Sugihara H 2006 *Catalysis Communications* **7** 96
- [33] Maeda K, Terashima H, Kase K, Higashi M, Tabata M, Domen K 2008 *Bull. Chem. Soc. Jpn* **81** 927
- [34] Higashi M, Abe R, Teramura K, Takata T, Ohtani B, Domen K 2008 *Chemical Physics Letters* **452** 120
- [35] Sasaki Y, Iwase A, Kato H, Kudo A 2008 *Journal of Catalysis* **259** 133
- [36] Abe R, Shinmei K, Hara K, Ohtani B 2009 *Chem. Commun.* 3577
- [37] Maeda K, Higashi M, Lu D, Abe R, Domen K 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 5858
- [38] Tabata M, Maeda K, Higashi M, Lu D, Takata T, Abe R, Domen K 2010 *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **26** 9161
- [39] Yun H J, Lee H, Kim N D, Lee D M, Yu S, Yi J 2011 *ACS Nano* **5** 4084
- [40] Maeda K, Abe R, Domen K 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3057

- [41] Hara S, Yoshimizu M, Tanigawa S, Ni L, Ohtani B, Irie H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17458
- [42] Ma S S, Maeda K, Hisatomi T, Tabata M, Kudo A, Domen K 2013 *Chem. Eur. J.* **19** 7480
- [43] Sasaki Y, Kato H, Kudo A 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5441
- [44] Ding L, Zhou H, Lou S, Ding J, Zhang D, Zhu H, Fan T 2013 *Int J Hydrogen Energy* **38** 8244
- [45] Zhao W, Maeda K, Zhang F, Hisatomi T, Domen K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** 12051
- [46] Tu W, Zhou Y, Liu Q, Tian Z, Gao J, Chen X, Zhang H, Liu J, Zou Z 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1215
- [47] Li P, Zhou Y, Tu W, Wang R, Zhang C, Liu Q, Li H, Li Z, Dai H, Wang J, Yan S, Zou Z 2013 *CrystEngComm* **15** 9855
- [48] Wang F, Zhou Y, Li P, Li H, Tu W, Yan S, Zou Z 2014 *RSC Adv.* **4** 43172
- [49] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 7372
- [50] Li P, Zhou Y, Tu W, Liu Q, Yan S, Zou Z 2013 *ChemPlusChem* **78** 274
- [51] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, Honda K 1979 *Nature* **277** 637
- [52] Tu W, Zhou Y, Liu Q, Yan S, Bao S, Wang X, Xiao M, Zou Z 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1743
- [53] Sato S, Arai T, Morikawa T, Uemura K, Suzuki T M, Tanaka H, Kajino T 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15240
- [54] Arai T, Sato S, Kajino T, Morikawa T 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1274
- [55] Qin S, Xin F, Liu Y, Yin X, Ma W 2011 *Journal of colloid and interface science* **356** 257
- [56] Li P, Zhou Y, Li H, Xu Q, Meng X, Wang X, Xiao M, Zou Z 2015 *Chem. Commun.* **51** 800
- [57] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H 2009 *Energy Environ. Sci* **2** 745
- [58] Sekizawa K, Maeda K, Domen K, Koike K, Ishitani O 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4596
- [59] Song G, Xin F, Chen J, Yin X 2014 *Applied Catalysis A: General* **473** 90
- [60] Liu Y, Ji G, Dastageer M A, Zhu L, Wang J, Zhang B, Changa X, Gondal M A 2014 *RSC Adv.* **4** 56961
- [61] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M 1976 *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* **16** 697
- [62] Fujihira M, Satoh Y, Osa T 1981 *Nature* **293** 206
- [63] Liu Z, Zhao Z G, Miyauchi M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 17132
- [64] Wang X, Li S, Ma Y, Yu H, Yu J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14648
- [65] Ye L, Liu J, Gong C, Tian L, Peng T, Zan L 2012 *ACS Catal.* **2** 1677
- [66] Lin H, Cao J, Luo B, Xu B, Chen S 2012 *Catalysis Communications* **21** 91
- [67] Hou J, Yang C, Wang Z, Ji Q, Li Y, Huang G, Jiao S, Zhu H 2013 *Applied Catalysis B: Environmental* **142-143** 579
- [68] Miyauchi M, Nukui Y, Atarashi D, Sakai E 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9770
- [69] Chen Z, Wang W, Zhang Z, Fang X 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 19346
- [70] Katsumata H, Sakai T, Suzuki T M, Kaneco S 2014 *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 8018
- [71] Min Y, He G, Xu Q, Chen Y 2014 *J. Mater. Chem. A.* **2** 1294
- [72] Cheng H, Hou J, Zhu H, Guo X M 2014 *RSC Adv.* **4** 41622
- [73] Pu Y C, Lin W H, Hsu Y J 2015 *Applied Catalysis B: Environmental* **163** 343

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Photocatalytic application of Z-type system*

Li Ping²⁾³⁾ Li Hai-Jin³⁾⁴⁾ Tu Wen-Guang²⁾³⁾ Zhou Yong^{1)2)3)†} Zou Zhi-Gang^{1)2)3)‡}

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

3) (Eco-materials and Renewable Energy Research Center (ERERC), Nanjing University, Nanjing 210093, China)

4) (School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 4 March 2015)

Abstract

Z-type photocatalytic system, resembling natural photosynthesis, consists of two different photocatalysts and a shuttle redox mediator, involving two-photon excitation process for photocatalysis. One photocatalyst as a photoreduction system offers the reduction sites by conduction band (CB) electrons, and the other photocatalyst as a photooxidation system provides the oxidation sites by valence band (VB) holes. A shuttle redox mediator as an electron conductor transfers the electrons from the CB of the photooxidation system to the VB of the photoreduction system. On the one hand, the separation of photocatalytic reactive sites is advantageous for spatial separation of the electrons and holes, which is beneficial for enhancing the photocatalytic activities. On the other hand, photoreduction system and photooxidation system of different materials effectively inhibit the reverse reaction involvement of photoreductive and photooxidative products. The Z-type photocatalytic system simultaneously possesses a wide light absorption range and strong redox ability.

Keywords: photocatalyst, Z-scheme photocatalyst, electron shuttle mediator, photocarriers separation

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.64.094209

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2014CB239302, 2011CB933303, 2013CB632404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21473091, 51272101, 51202005), the National Science Foundation of Jiangsu Province (Grant Nos. BK2012015, BK20130053), the College Postgraduate Research and Innovation Project of Jiangsu Province (Grant No. KYLX_0025), and the Provincial Science Key Foundation of Higher Education Institutions of Anhui (Grant Nos. KJ2011A053).

† Corresponding author. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zgzou@nju.edu.cn