

纳米异质结光催化材料制取太阳能燃料研究进展

韩 成¹, 雷永鹏², 王应德¹

(国防科技大学 1. 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室; 2. 基础教育学院, 长沙 410073)

摘 要: 光催化制取太阳能燃料主要包括光催化分解 H_2O 制取 H_2 及光催化还原 CO_2 制取碳氢化合物, 是应对能源危机最具前景的方法之一。目前, 太阳能燃料的最高转化效率为 5%, 无法满足商业化要求($\geq 10\%$)。纳米异质结由于能展现出单组分纳米材料或体相异质结所不具备的独特性质, 更能促进光生电子和空穴快速转移, 提供更多的光生电子或使光生电子具有更强的还原性, 因而能显著提高光催化活性。本文主要综述了几种纳米异质结(I-型、II-型、p-n 型及 Z-型)的光催化原理及其在制取太阳能燃料方面的研究进展, 并展望了研究方向。

关 键 词: 纳米异质结; 光催化材料; 太阳能燃料; 综述

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Recent Progress on Nano-heterostructure Photocatalysts for Solar Fuels Generation

HAN Cheng¹, LEI Yong-Peng², WANG Ying-De¹

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. College of Basic Education, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Photocatalytic solar fuels generation, including H_2 production from water splitting and hydrocarbon compounds generation from CO_2 reduction, is considered as one of the most perspective strategies to solve energy crisis in the future. State-of-the-art photocatalysts yield the highest energy conversion efficiency of 5%, failed to achieve the goal of 10% for the large-scale economic production of solar fuels. Nano-heterostructure photocatalysts have distinct properties which are not observed in bulk heterostructure or in the individual nanoscale components, thus can facilitate the separation of photoinduced charge carries, provide more electrons or stronger redox ability, and consequently improve photocatalytic activity. This review firstly introduces the photocatalytic principles of diverse nano-heterostructures, including type I, type II, p-n, and Z-scheme types. Their applications in solar fuels generation are summarized, and some perspectives on the development are also discussed.

Key words: nano-heterostructure; photocatalyst; solar fuels; review

收稿日期: 2015-04-14; 收到修改稿日期: 2015-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(51173202, 51203182); 低维量子物理国家重点实验室(清华大学)开放基金 (KF201312); 材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(2014-KF-10); 湖南省优秀博士学位论文获得者科研项目(YB2014B004); 湖南省高校科技创新团队支持计划; 国防科技大学创新群体计划
National Natural Science Foundation of China (51173202, 51203182); Open Research Fund Program of the State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics (KF201312); State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology) (2014-KF-10); Hunan Provincial Education Department (YB2014B004); Aid program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province and Aid Program for Innovative Group of National University of Defense Technology

作者简介: 韩 成(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: hancheng.com@163.com

通讯作者: 王应德, 教授. E-mail: wyd502@163.com

随着工业社会的发展,化石能源枯竭与环境恶化逐渐成为人类可持续发展面临的两个重大问题。太阳能是一种可持续的清洁能源,将其转化为太阳能燃料是应对上述问题最具前景的方法之一。太阳能燃料是由太阳能转化而来的,并以化学能形式存在的可再生燃料,包括 H_2 以及 CH_3OH 、 CH_4 等碳氢化合物($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$)^[1]。如图 1 所示,光催化制取太阳能燃料主要包括以下过程: (i) 半导体吸收一定能量的太阳光线,激发电子至导带(CB),同时在价带(VB)留下空穴; (ii) 光生电子与空穴在内部或表面缺陷处发生复合; (iii) 光生电子或空穴转移至表面; (iv) 光生电子参与还原反应,将 H_2O 还原为 H_2 或者将 CO_2 还原为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, 同时空穴参与氧化反应。入射光能量必须大于禁带宽度才能激发电子,窄禁带有利于提高太阳光的利用效率。大部分光生电子会经过过程(ii)消耗无法参与反应,因此抑制过程(ii)并促进过程(iii)是提高光催化活性的关键。导带电势必须高于电子受体,才能传递电子。因此,选择光催化材料时不仅要看半导体的禁带宽度,还要考虑其能带电势。

目前,用于制取太阳能燃料的半导体主要包括金属氧化物(如 TiO_2 ^[2])、贵金属化合物(如 AgPO_4 ^[3])、硫化物(如 CdS ^[4])、非金属单质(如 S_8 ^[5])、非金属化合物(如 SiC ^[6])及聚合物(如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[7])等。其中,金属氧化物一般禁带较宽,仅能利用太阳光中的紫外光,限制了其使用效率;贵金属化合物成本较高,不宜规模化应用;硫化物或非金属单质一般容易发生光腐蚀,稳定性较差;非金属化合物或聚合物中光生电子和空穴复合率高,活性较低。太阳能转化为 H_2 的最高能量转化率为 5%, 转化为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 的最高能量转化效率为 1%, 无法满足商业化要求($\geq 10\%$)^[8-9]。

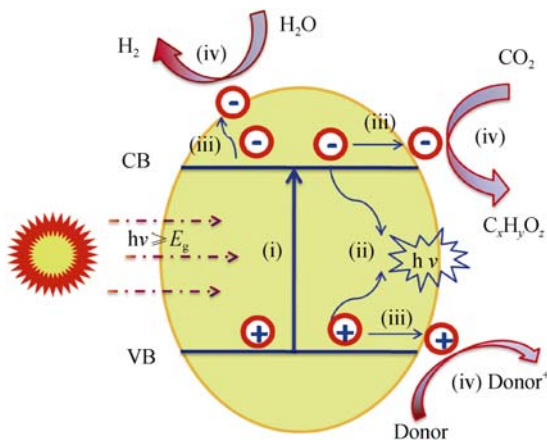


图 1 光催化制取太阳能燃料原理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of basic principle for photocatalytic solar fuels generation

开发高活性、稳定和廉价的光催化材料是提高太阳能燃料制备效率的核心任务^[10]。提高材料的光催化活性的方法主要有: 1) 金属或非金属掺杂^[11]; 2) 表面修饰^[12-13]; 3) 构建异质结^[14]等。通过掺杂或表面修饰能够提高可见光吸收,但是在单一半导体中光生电子和空穴复合仍然严重。另外,单一半导体不能同时具备较窄的禁带、较负的导带和较正的价带。构建半导体异质结能够有效改善上述问题。

通常,构建异质结既需要特殊的制备技术(例如分子束外延法)又要求具有良好的晶格匹配^[15-16]。而纳米尺寸的半导体对晶格匹配度要求不高,使纳米异质结界面结合更可靠,选材和制备方法也更广泛。纳米异质结可以将纳米材料的小尺寸效应、粒子限域效应等优势与异质结快速转移载流子的特点结合起来,能够展现出单组分纳米材料或体相异质结所不具备的独特性质^[17-18]。光催化中使用的异质结一般为纳米异质结,其中半导体-碳和半导体-金属异质结虽然能够促进光生电子快速转移^[14,19],但光生电子数却并未增加。而半导体-半导体纳米异质结^[20]中,一方面提高了光生电子数,增加了活性位点;更重要的是,光生电子和空穴能够快速转移并分别在两种半导体上富集,从而有效抑制了复合。国内外科研人员在纳米异质结光催化材料领域做了大量工作,本课题组曾报道过 $\text{N-TiO}_2/\text{C}$ ^[21] 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ^[22] 两种具有异质结结构的纳米纤维,显示出优良的催化活性。本文主要综述了半导体-半导体纳米异质结的光催化原理及其在太阳能燃料制取方面的研究进展,总结目前存在的主要问题并指出其发展方向。

1 纳米异质结光催化原理

根据两种半导体能带相对位置,可将异质结分为 I-型、II-型和 III-型^[23],在光催化中应用较多的为 I-型和 II-型。根据电子转移途径的不同,又可分为 p-n 型和 Z-型^[24]。本文将与制取太阳能燃料相关的纳米异质结分为 I-型、II-型、p-n 型和 Z-型等 4 类。

1.1 I-型和 II-型纳米异质结

如图 2(a), I-型纳米异质结中半导体 A 的价带低于 B, 而其导带高于 B。光照时,在势差作用下光生电子由 A 向 B 导带转移,同时空穴向 B 价带转移,这样在 B 上分别得到更多电子和空穴。光生电子和空穴转移速率不同使得电子具有更长的寿命,因而具有较高活性。例如,在核-壳 CdS/ZnS 异质结中^[25],核半导体光生电子通过 I-型异质结界面转移至壳半

导体, 促进了电子与底物接触反应。但是电子和空穴在同一个半导体上富集, 仍然存在较大复合率。

II-型异质结在光催化中应用较为广泛^[26], 例如由 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及 TiO_2 不同晶面之间组成的异质结等(见表 1 Type II), 其能带分布如图 2(b), 光照时光生电子由 B 导带向 A 转移, 同时空穴向 B 价带转移, 这就使得光生电子和空穴分别在两种半导体上富集, 既增加了参与还原反应的电子数, 又能形成载流子的空间隔离, 从而有效抑制复合。但是光生电子和空穴分别转移至较低位置的导带和较高位置的价带, 降低了还原或氧化能力。

1.2 p-n 型纳米异质结

两种不同类型(p-或 n-型)的半导体相互接触后各自能带位置会发生变化^[27], 从而改变电子转移途径。如图 3 所示, n-型半导体费米能级靠近导带, p-型半导体费米能级在其价带附近。二者接触后, 随着电子和空穴的各自扩散, p-型半导体能带上移而 n-型半导体能带下移。当漂移电流与扩散电流相抵时, 界面附近形成空间电荷区产生内建电场。光照

时两种半导体同时被激发, 在内建电场作用下电子快速向 n-型半导体转移, 空穴则快速向 p-型半导体转移, 从而有效促进了光生载流子的分离(图 3(b))。例如 p-型 Cu_2S 和 n-型 CdS 组成 p-n 异质结中(见表 1 p-n type), 电子快速向 CdS 转移, 而空穴则快速转移至 Cu_2S , 从而提高了产 H_2 活性。另外, 在 p-n 型纳米异质结中光生电子在位置较高(两种半导体接触前导带位置相比)的 n-型半导体导带上富集, 光生空穴则在 p-型半导体价带上富集, 这样既能提供更多的光生电子, 又使得光生电子具有较强的还原性。

1.3 Z-型纳米异质结

在 I-型、II-型或 p-n 型纳米异质结中, 光生电子总是向低导带转移, 光生空穴也总是向高价带转移。这虽然促进了载流子的分离, 但减弱了电子(空穴)的还原(氧化)能力。为了解决上述问题, 研究人员从光合作用过程获得启发, 开发了 Z-型纳米异质结光催化材料^[24,28]。如图 4(a)所示, 光合作用系统可以分为两部分, 即 PC I 和 PC II, CO_2 的固定和 O_2

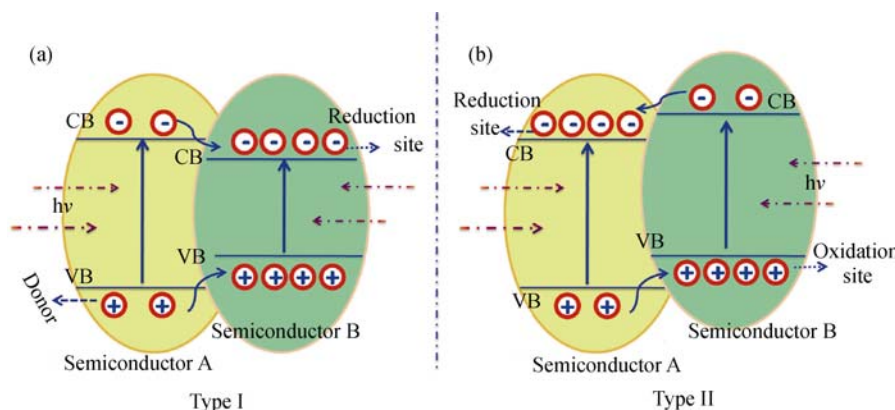


图 2 I-型(a)和 II-型(b)纳米异质结中半导体能级分布及光生载流子的转移途径^[23]

Fig. 2 Band alignment and transportation of the charge carriers in type I (a) and type II (b) nano-heterostructures^[23]

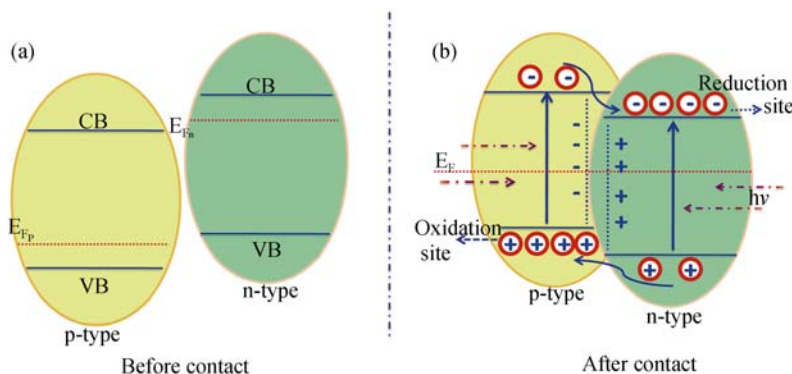


图 3 (a) p-型、n-型半导体接触前能级分布和(b) p-n 型纳米异质结中光生载流子的转移途径^[27]

Fig. 3 (a) Band alignment of p-type and n-type semiconductors before contact and (b) transportation of the charge carriers in p-n type nano-heterostructure^[27]

的释放分别在两个系统中进行。在太阳光照射下, PC II 激发电子由 HOMO (电子最高占有轨道)跃迁至 LUMO (最低非占有轨道), 再经细胞色素传递至 PC I 的 HOMO, 然后再被激发至 PC I 的 LUMO, 形成一个“Z”形途径。 H_2O 在 PC II 的 HOMO 处脱氢并释放 O_2 , CO_2 则在 PC I 的 LUMO 被还原而固定。根据上述光合作用过程设计的 Z-型光催化系统用于分解 H_2O 时, 分别在两种半导体上实现了产 H_2 和产 O_2 ^[29]。这些 Z-型系统中的半导体并没有直接接触, 电子依靠中间体转移, 而大多数中间体如 IO_3^-/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 需要在溶液中使用且对 pH、溶解物等较敏感, 限制了其应用范围。将两种半导体复合或与导电介质复合组成全固态 Z-型纳米异质结是研究发展的一个重要方向^[24]。如图 4(b)所示, 在 Z-型纳米异质结中, PC II 光生电子与 PC I 光生空穴依靠界面相或导电介质传递并发生复合, 尽管减少了参与反应的电子数, 但电子被转移至导带更高的 PC II 上, 因而具有更强的还原性。Z-型纳米异质结在光催化分解 H_2O 制 H_2 ^[30-31]及光催化还原 CO_2 ^[32]中具有广阔的应用前景。

2 纳米异质结光催化制取太阳能燃料

太阳能燃料的制取可追溯至 1972 年 Fujishima 和 Honda^[33]利用 TiO_2 电极在光照下实现 H_2O 分解制 H_2 。1979 年, Inoue 等^[34]利用 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 GaP 和 SiC 等在水溶液中光催化还原 CO_2 。此后, 开发高效、稳定的光催化材料用于转化利用太阳能一直是科研人员关注的焦点。表 1 总结了近期用于制取太阳能燃料的纳米异质结光催化材料。

2.1 纳米异质结光催化分解水制氢

H_2 具有来源广泛、热值高、不污染环境等优势, 有望成为替代化石能源的二次能源之一。光催化分解 H_2O 是最具前景的制 H_2 技术之一, 如果太阳能转化为 H_2 能的效率(STH)达到 10%, 该技术就能够大规模商业应用^[61]。然而, 目前 STH 通常小于 0.1%, 无法达到应用要求。纳米异质结能够促进光生电子和空穴快速分离, 提供更多的光生电子或使光生电子具有更强的还原性, 有望显著提高制 H_2 效率。

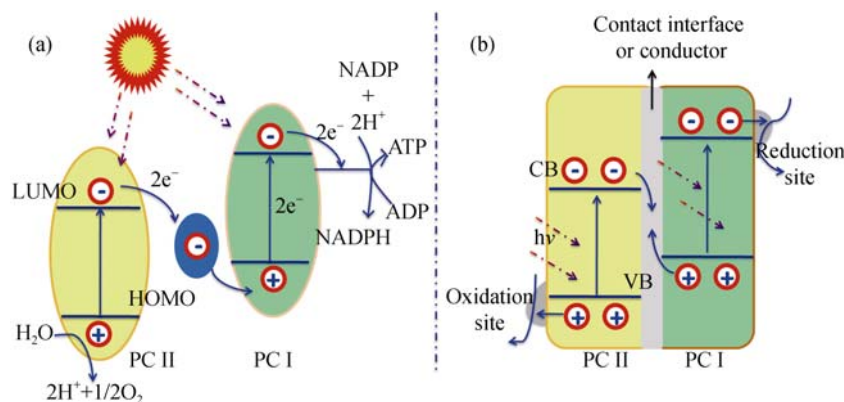


图 4 绿色植物光合作用系统(a)和全固态 Z-型纳米异质结(b)中电子转移途径^[24]

Fig. 4 Transportation of the electrons in (a) photosynthesis system and (b) all-solid-state Z-scheme nano-heterostructure^[24]

表 1 用于制取太阳能燃料的纳米异质结光催化材料

Table 1 Nano-heterostructure photocatalysts for solar fuels generation

Nano-heterostructure photocatalysts	Production of H_2 from water splitting	Generation of $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ from CO_2 reduction
Type I	TiO_2/CuO ^[35] , CdSe/CdS ^[36] , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ ^[37] , CdS/ZnS ^[25,38] , $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[39]	$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ ^[40]
Type II	$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-N-TiO}_2$ ^[22] , $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[41] , $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{polypyrrole}$ ^[42] , $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$ ^[43] , $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[4,44] , CdS/TiO_2 ^[45]	$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-N-TiO}_2$ ^[46] , $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[47] , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ^[48] , $\text{TiO}_2\{001\}/\text{TiO}_2\{101\}$ ^[49] ,
p-n type	$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ ^[50] , MoS_2/CdS ^[51] , CuO/ZnO ^[52]	
Z-scheme	$\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Metal sulfide}$ ^[30] , $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[53] , $\text{ZnO}/\text{Cd}/\text{CdS}$ ^[54] , $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{CdS}$ ^[55] , Si/TiO_2 ^[56] , CdS/SiC ^[57]	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[3] , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ ^[58] , $\text{SnO}_2\text{-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[59] , $\text{TaON}/\text{Ag}/\text{RuBLRu}$ ^[60]

光催化反应中载流子首先要转移至材料表面才能发生作用,而在核-壳结构中,光生电子通常被限制在核内不易发生反应,构建 I-型纳米异质结能够解决上述问题。例如, Yang 等^[37]合成的核-壳 In_2O_3 - In_2S_3 纳米棒中, In_2O_3 和 In_2S_3 能带符合 I-型异质结,载流子转移速率不同使光生电子具有更长的寿命,提高了制 H_2 活性。 In_2O_3 - In_2S_3 制 H_2 速率为 $61.4 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 是 In_2S_3 的 3 倍。Xie 等^[38]合成的多孔核-壳 CdS - ZnS 中,光生空穴能够转移至 ZnS 表面,而 ZnS 的缺陷使光生电子很难向 ZnS 转移,这样光生电子和空穴分别在多孔结构的内部和外部富集,其制 H_2 速率为 $792 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 分别是 ZnS 与 CdS 的 169 和 56 倍。

自从 Wang 等^[62]报道了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下分解 H_2O 制 H_2 后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 逐渐成为制取太阳能燃料研究的焦点^[63]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带能级较高 (-1.12 eV , NHE), 可与其他半导体组成 II-型或 Z-型纳米异质结,提高制 H_2 活性^[64](见表 1)。下文以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基半导体为例,介绍 II-型或 Z-型纳米异质结光催化材料在分解水制 H_2 方向的研究进展。

与纳米颗粒相比,一维纳米结构(如纳米纤维)通常具有较大的比表面积且能够提供载流子迁移的连续途径^[65-66]。因此,基于异质结的一维纳米结构在光催化制 H_2 方向具有重要的应用。例如,本课题组采用静电纺丝制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 纳米纤维^[22](图 5), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 组成了许多 II-型异质结。光照时光生电子和空穴分别转移至 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,从而有效抑制了复合并提供更多光生电子。其制 H_2 速率达到 $8931 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 高于 TiO_2 纳米纤维($6026, \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (927)。Zhang 等^[44]制备了 $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 核-壳纳米纤维,光照时光生电子转移至位置较低的 CdS 导带上并催化制 H_2 反应,空穴则转移至较高的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上,从而提高了制

H_2 活性,并抑制了 CdS 的光腐蚀。 $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米纤维在可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)下制 H_2 速率为 $4152 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 明显高于 CdS 纳米线($2001 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能级结构可以通过改变前驱体的组成进行调节。例如, Zhang 等^[41]使用两种前驱体,改变缩聚反应顺序制备了 CN/CNS 和 CNS/CN 纳米异质结(CN : $\text{g-C}_3\text{N}_4$; CNS : S-mediated $\text{g-C}_3\text{N}_4$)。 CN 和 CNS 能带符合 II-型异质结,使得两种异质结制 H_2 活性与各自主体相比分别提高了 11 倍和 2.3 倍。

半导体导带电势决定了光解 H_2O 反应能否发生,对于宽禁带半导体如 TiO_2 ,其导带高于 H_2O 还原电势,但其对可见光不敏感。而某些窄禁带半导体如 WO_3 ,其导带较低,无法催化 H_2O 分解制 H_2 。

异质结界面相性质决定了电子转移阻力大小,优化制备或处理条件形成欧姆接触可以改变电子转移途径,从而解决上述问题^[24]。例如, Katsumata 等^[53]制备的纳米 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下制 H_2 的活性比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 高 2 倍。电子从 WO_3 价带经过一个“Z”形途径转移至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带,并催化 H_2O 还原制 H_2 。Z-型 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米异质结既有效抑制了载流子复合,又保证了光生电子在较高导带处催化制 H_2 反应,因而具有较高活性。类似具有特殊界面相的 Z-型纳米异质结还包括 Si/TiO_2 ^[56]、 CdS/SiC ^[57]等(见表 1)。

与这种特殊的界面相相比,导体转移电子能力更强,能够形成更可靠的欧姆接触,因此,常用导体作 Z-型纳米异质结的电子转移中间体^[30,54-55]。例如, Li 等^[55]制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{CdS}$ 中, CdS 光生电子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生空穴在 Au 上发生复合,光生电子在位置较高的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带处催化制 H_2 反应。其制 H_2 速率($1060, \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)明显高于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}$ (79)和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ (645.4)。

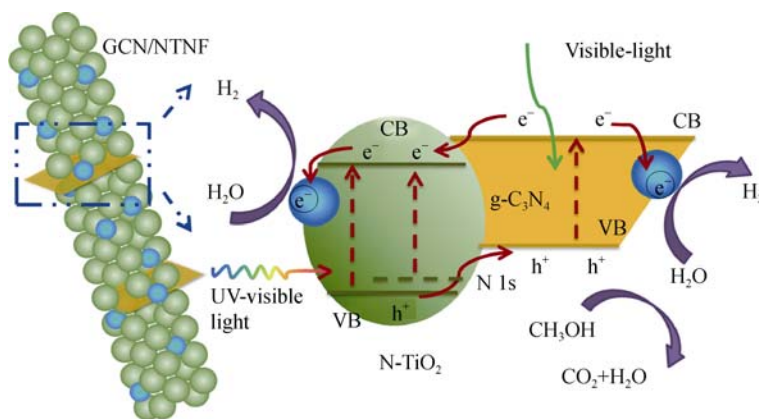


图 5 基于 II-型异质结的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 纳米纤维光催化制 H_2 机理示意图^[22]

Fig. 5 Schematic illustration of the mechanism for photocatalytic H_2 production in the type II nano-heterostructure of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanofiber^[22]

光催化剂分解 H_2O 制 H_2 时, 为了降低电子在催化剂与 H_2O 分子间转移的势垒, 提供反应的活性位点, 通常需要使用贵金属助催化剂。随着光催化的不断发展, 不含贵金属的催化剂逐渐成为研究的重点^[67]。 MoS_2 是有望取代贵金属用作助催化剂的材料之一^[39,68]。Hou 等^[33]在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面生长了层状 MoS_2 , 二者形成了可靠的 I-型异质结。光照时电子从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带快速转移至 MoS_2 导带, 同时 MoS_2 的导带高于 H_2O 还原电势, 可作为制 H_2 反应位点。 $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下制 H_2 活性($1250, \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$) 优于相同条件下的 $\text{Pt}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1000)。Zhao 等^[69]在溶液中加入 $[\text{MoS}_4]^{2-}$, 光照时光生电子将 $[\text{MoS}_4]^{2-}$ 原位还原为 MoS_2 , 从而改进了助催化剂的制备方法。可作为助催化剂的非贵金属半导体还包括 NiS_2 ^[70]、 NiS ^[71]等, 它们在相同条件下均显示出优于或接近于 Pt 作助催化剂时的制 H_2 活性。这些非贵金属助催化剂的开发对于光催化材料的商业化应用具有重要的意义。

2.2 纳米异质结光催化还原二氧化碳

大气中 CO_2 的不断增加打破了自然界的碳循环平衡, 将 CO_2 转化为可再生的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 燃料是保证工业文明可持续发展极具吸引力的课题之一。如反应式(1-6)所示^[72], CO_2 的还原反应是一个多电子转移过程, 电子被激发至合适电势的导带时, 能够将 CO_2 还原成 HCOOH 、 CO 、 HCHO 、 CH_3OH 和 CH_4 等。光催化还原 CO_2 研究的重点是提高催化剂的活

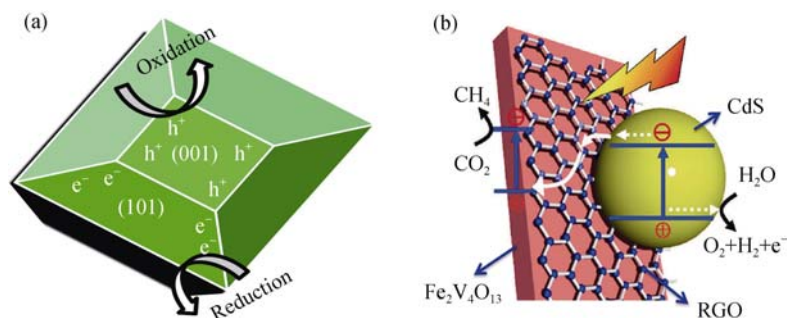
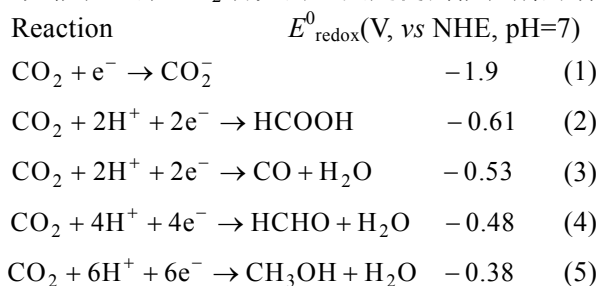
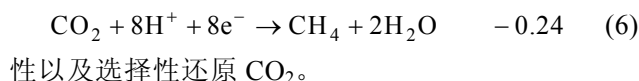


图 6 (a) TiO_2 $\{001\}/\{101\}$ 晶面异质结中氧化还原反应位点的空间分离^[49]和(b) $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ Z-型纳米异质结光催化还原 CO_2 制取 CH_4 ^[58]

Fig. 6 Schematic illustration of (a) the spatial separation of redox sites in TiO_2 $\{001\}/\{101\}$ surface heterojunction^[49] and (b) conversion of CO_2 into CH_4 over $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ Z-scheme nano-heterostructure photocatalyst^[58]



纳米异质结光催化还原 CO_2 时, 光生电子与空穴能够有效分离, 可显著提高活性^[73]。例如, 在 I-型 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 纳米异质结^[40]中, 光生电子和空穴均由 CdS 向 Bi_2S_3 转移, 转移速率不同使光生电子具有更长的寿命, 提高了活性。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 在可见光下还原 CO_2 制取 CH_3OH 的生成速率为 $122 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 分别是 Bi_2S_3 与 CdS 的 2 倍和 3 倍。Yu 等^[49]用密度泛函理论(DFT)计算了锐钛矿 TiO_2 不同晶面的态密度, 发现 $\{001\}$ 面和 $\{101\}$ 面能够组成晶面异质结, 促进光生电子和空穴的分离与转移(图 6(a))。光催化还原 CO_2 制取 CH_4 的结果表明, 当 TiO_2 暴露的 $\{101\}$ 面和 $\{001\}$ 面的比例接近 1:1(最适比)时, 光生电子在 $\{101\}$ 面聚集参与还原反应, 空穴则在 $\{001\}$ 面聚集参与氧化反应, CH_4 生成速率达到 $1.35 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 提高了 21 倍。类似能够有效分离光生电子和空穴的晶面还有 BiVO_4 的 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 面^[74]。

Z-型纳米异质在光催化还原 CO_2 中也具有重要的应用(表 1)。例如, He 等^[3]以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 AgNO_3 与 Na_2HPO_4 为原料, 光照条件下原位制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。 Ag_3PO_4 导带光生电子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生空穴能够转移至 Ag 上发生复合, 这样光生电子便在位置较高的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带处催化 CO_2 的还原反应, 具有更高的活性, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 的制取速率达到 $57.5 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 P25 相比分别提高了 6.1 和 10.4 倍。Sekizawa 等^[60]在 Ag/TaON 颗粒表面吸附 RuBLRu' (超分子金属配合物半导体)制备了 $\text{TaON}/\text{Ag}/\text{RuBLRu}'$, 在可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$)下还原 CO_2 时, HCOOH 的生成速率为 $8 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 分别是 RuBLRu' 与 $\text{TaON}/\text{RuBLRu}'$ 的 27 和 14 倍。除了金属导体, 石墨烯由于具有优良的电子传输性质, 也常用作 Z-型纳米异质结光催化材料的电子转移中间体。例如, Li 等^[58]

制备了 Z-型纳米异质结 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ (图 6 b), 在水蒸汽气氛中催化 CO_2 还原时($\lambda > 420 \text{ nm}$), CH_4 的生成速率达到 $\sim 2.2 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 与相同条件下 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ ($0.55, \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)、 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}$ (0.57)、或 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{CdS}$ (1.57) 相比, 活性明显提高。CdS 导带上光生电子通过 RGO 转移至 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 价带与光生空穴复合, 光生电子在 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 导带上具有更长的寿命和更强的还原电势, 因而具有更高的活性。

光催化还原 CO_2 的产物选择性与催化材料的结构及反应条件有关。通常在水蒸汽氛围中容易得到 CO 和 CH_4 , 而在水溶液中容易得到 CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[75]。Zhou 等^[46]制备的(g- C_3N_4)-N- TiO_2 纳米光催化材料可将 CO_2 选择性还原为 CO。这主要是由于 II-型异质结(g- C_3N_4)/N- TiO_2 中 g- C_3N_4 光生空穴氧化 H_2O 产生的质子会被共轭结构固定难于参与还原反应, 光生电子转移至 N- TiO_2 导带将 CO_2 还原为 CO, 使用 N- TiO_2 作对比实验则不能得到单一产物。助催化剂作为光催化还原 CO_2 的活性位点, 对于产物的选择性同样至关重要^[76-77]。例如, Neatu 等^[77]在 TiO_2 颗粒表面沉积了 Au-Cu 纳米合金, 由于 Au 表面等离子共振效应及 Cu 对 CO_2 分子的活化, 当 Au 和 Cu 具有合适的比例时, Au-Cu/ TiO_2 在可见光下($\lambda > 400 \text{ nm}$)还原 CO_2 时, CH_4 的生成速率达到 $2000 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 选择性达到 97%。

3 总结与展望

光催化制取太阳能燃料是应对能源危机最具前景的方法之一。纳米异质结光催化材料能显著提高催化活性, 其中, I-型纳米异质结延长了光生电子的寿命, 但光生电子和空穴均转移至同一种半导体, 复合率较高。II-型纳米异质结中两种半导体同时被激发, 光生电子和空穴反向转移产生空间隔离, 因而可以有效抑制复合并提供更多的光生电子。p-n 型纳米异质结中光生电子和空穴依靠内建电场快速转移, 使得光生电子具有更长的寿命和较强的还原性。但在 I-型、II-型或 p-n 型纳米异质结中, 光生电子总是向较低位置的导带转移, 降低了电子的还原能力。而 Z-型纳米异质结中电子由一种半导体的价带经过特殊的界面相或导电介质转移至能级更高的半导体导带, 既能使光生电子和空穴产生空间隔离, 又保证了光生电子具有较强的还原能力。

目前, 纳米异质结光催化材料制取太阳能燃料的研究主要面临以下问题和发展趋势:

1) 光催化活性较低, 距离实际应用仍存在较

大距离。结合计算和实验手段, 设计并制备能够增强光吸收、促进载流子分离转移、延长光生电子寿命、提高光生电子利用率的光催化材料是提高活性的关键。运用 DOF 计算半导体的电子结构对于设计高效光催化材料和阐明反应机理具有指导意义。

2) Z-型纳米异质结拓展了光催化剂的选材范围。将某些不具有分解 H_2O 性质的窄禁带半导体(如 WO_3)构建成 Z-型纳米异质结后, 既能对可见光有较好的吸收, 又具有较强的氧化还原能力。因此, Z-型纳米异质结光催化材料在制取太阳能燃料方面具有明显优势, 值得关注。

3) 目前, 光催化分解 H_2O 的研究中多是加入牺牲剂以实现高效产 H_2 , 同时制取 H_2 和 O_2 的研究较少。不同的牺牲剂可能导致不同的活性, 因此需要深入研究牺牲剂与光催化剂的作用机制。 O_2 产生过程涉及 2 电子或 4 电子转移, 4 电子过程势垒较大, 2 电子过程的中间产物 H_2O_2 容易使催化剂中毒, 均不利于 O_2 的释放。深入研究光催化分解 H_2O 过程中 O_2 的释放机制, 开发能够全解 H_2O 的纳米异质结光催化材料是研究发展的趋势。

4) 光催化还原 CO_2 还处于新兴阶段, 研究的重点是提高光催化剂的活性以及选择性还原 CO_2 。 CO_2 的还原是一个多电子、多空穴、多质子参与的反应, CO_2 的吸附、助催化剂对 CO_2 的活化、吸附 H_2O 的作用、催化剂与中间产物的作用、决速反应等机理问题的探索, 对于推动光催化还原 CO_2 的发展具有重要的理论意义, 因此需要更深入的研究。

参考文献:

- [1] MA Y, WANG X, JIA Y, *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(19): 9987–10043.
- [2] ZHANG Q H. Progress on TiO_2 -based nanomaterials and its utilization in the clean energy technology. *J. Inor. Mater.*, 2012, **27**(1): 1–10.
- [3] HE Y, ZHANG L, TENG B, *et al.* New application of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO_2 to fuel. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**(1): 649–656.
- [4] CAO S, YUAN Y, FANG J, *et al.* In-situ growth of CdS quantum dots on g- C_3N_4 nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**: 1258–1266.
- [5] LIU G, NIU P, YIN L, *et al.* α -sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(22): 9070–9073.

- [6] ZHANG Y, XIA T, WALLENMEYER P, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation from pure water using silicon carbide nanoparticles. *Energy Technol.*, 2014, **2(2)**: 183–187.
- [7] CHU Z Y, YUAN B, YAN T N. Recent progress in photocatalysis of g-C₃N₄. *J. Inor. Mater.*, 2014, **29(8)**: 785–794.
- [8] ZHANG J, WANG X. Solar water splitting at $\lambda=600$ nm: a step coser to sustainable hydrogen production. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54(25)**: 7230–7232.
- [9] XIANG Q, CHENG B, YU J. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, DOI: 10.1002/anie.201411096.
- [10] MARTIN D J, QIU K, SHEVLIN S D, *et al.* Highly efficient photocatalytic H₂ evolution from water using visible light and structure-controlled graphitic carbon nitride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53(35)**: 9240–9245.
- [11] WU N, WANG Y, LEI Y, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of N-Ag co-doped TiO₂/C porous ultrafine fibers mat. *Ceram. Int.*, 2014, **40(1)**: 2017–2022.
- [12] LIU C, JING L, HE L, *et al.* Phosphate-modified graphitic C₃N₄ as efficient photocatalysts for degrading colorless pollutants by promoting O₂ adsorption. *Chem. Commun.*, 2014, **50(16)**: 1999–2001.
- [13] TAKANABE K, KAMATA K, WANG X, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12(40)**: 13020–13025.
- [14] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43(15)**: 5234–5244.
- [15] WITHERS F, POZO-ZAMUDIO O D, MISHCHENKO A, *et al.* Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nat. Mater.*, 2015, **14**: 301–306.
- [16] WANG X, XIA F. Van der Waals heterostructures: stacked 2D materials shed light. *Nat. Mater.*, 2015, **14**: 264–265.
- [17] YU H, QUAN X. Nano-heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution controlling. *Progress in Chemistry*, 2009, **21(2/3)**: 406–419.
- [18] ZHENG H, LI Y, LIU H, *et al.* Construction of heterostructure materials toward functionality. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40(9)**: 4506–4524.
- [19] LI X H, ANTONIETTI M. Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: functional Mott-Schottky heterojunctions for catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42(16)**: 6593–6604.
- [20] LI H, ZHOU Y, TU W, *et al.* State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25(7)**: 998–1013.
- [21] WU N, WANG Y, LEI Y, *et al.* Flexible N-doped TiO₂/C ultrafine fiber mat and its photocatalytic activity under simulated sunlight. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **319**: 136–142.
- [22] HAN C, WANG Y, LEI Y, *et al.* In situ synthesis of graphitic-C₃N₄ nanosheet hybridized N-doped TiO₂ nanofiber for efficient photocatalytic H₂ production and degradation. *Nano Res.*, 2015, **8(4)**: 1199–1209.
- [23] MARSCHALL R. Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24(17)**: 2421–2440.
- [24] ZHOU P, YU J, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems. *Adv. Mater.*, 2014, **26(29)**: 4920–4935.
- [25] HUSNG L, WANG X, YANG J, *et al.* Dual cocatalysts loaded type I CdS/ZnS core/shell nanocrystals as effective and stable photocatalysts for H₂ evolution. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(22)**: 11584–11591.
- [26] WANG Y, WANG Q, ZHAN X, *et al.* Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*, 2013, **5(18)**: 8326–8339.
- [27] JIANG D, CHRN L, ZHU J, *et al.* Novel p-n heterojunction photocatalyst constructed by porous graphite-like C₃N₄ and nanostructured BiOI: facile synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Dalton Trans.*, 2013, **42(44)**: 15726–15734.
- [28] KIM D, SAKIMOTO K K, HONG D, *et al.* Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54(11)**: 3259–3266.
- [29] MAEDA K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal.*, 2013, **3(7)**: 1486–1503.
- [30] IWASHINA K, IWASE A, NG Y H, *et al.* Z-schematic water splitting into H₂ and O₂ using metal sulfide as a hydrogen-evolving photocatalyst and reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(2)**: 604–607.
- [31] WANG W, CHEN J, LI C, *et al.* Achieving solar overall water splitting with hybrid photosystems of photosystem II and artificial photocatalysts. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 4647.
- [32] TU W, ZHOU Y, ZOU Z. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Adv. Mater.*, 2014, **26(27)**: 4607–4626.
- [33] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37–38.
- [34] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, *et al.* Photo- electrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979, **277(5698)**: 637–638.
- [35] LEE S S, BAI H, LIU Z, *et al.* Optimization and an insightful properties-activity study of electrospun TiO₂/CuO composite nanofibers for efficient photocatalytic H₂ generation. *Appl. Catal., B*, 2013, **140**: 68–81.

- [36] THIBERT A, FRAME F A, BUSBY E, *et al.* Sequestering high-energy electrons to facilitate photocatalytic hydrogen generation in CdSe/CdS nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2(21)**: 2688–2694.
- [37] YANG X, XU J, WONG T, *et al.* Synthesis of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ core-shell nanorods with inverted type-I structure for photocatalytic H_2 generation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(30)**: 12688–12693.
- [38] XIE Y P, YU Z B, LIU G, *et al.* CdS-mesoporous ZnS core-shell particles for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **7(6)**: 1895–1901.
- [39] HOU Y, LAURSEN A B, ZHANG J, *et al.* Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52(13)**: 3621–3625.
- [40] LI X, CHEN J T, LI H L, *et al.* Photoreduction of CO_2 to methanol over $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ photocatalyst under visible light irradiation. *J. Nat. Gas. Chem.*, 2011, **20(4)**: 413–417.
- [41] ZHANG J, ZHANG M, SUN R Q, *et al.* A facile band alignment of polymeric carbon nitride semiconductors to construct isotype heterojunctions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **124(40)**: 10292–10296.
- [42] SUI Y, LIU J, ZHANG Y, *et al.* Dispersed conductive polymer nanoparticles on graphitic carbon nitride for enhanced solar-driven hydrogen evolution from pure water. *Nanoscale*, 2013, **5(19)**: 9150–9155.
- [43] XU X, LIU G, RANDOM C, *et al.* $\text{g-C}_3\text{N}_4$ coated SrTiO_3 as an efficient photocatalyst for H_2 production in aqueous solution under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 13501–13507.
- [44] ZHANG J, WANG Y, JIN J, *et al.* Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell $\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$ nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(20)**: 10317–10324.
- [45] YAN Z, WU H, HAN A, *et al.* Noble metal-free cobalt oxide (CoO_x) nanoparticles loaded on titanium dioxide/cadmium sulfide composite for enhanced photocatalytic hydrogen production from water. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**: 13353–13360.
- [46] ZHOU S, LIU Y, LI J M, *et al.* Facile *in situ* synthesis of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-N-TiO₂ heterojunction as an efficient photocatalyst for the selective photoreduction of CO_2 to CO. *Appl. Catal. B*, 2014, **158**: 20–29.
- [47] HE Y, WANG Y, ZHANG L, *et al.* High-efficiency conversion of CO_2 to fuel over $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst. *Appl. Catal. B*, 2015, **168**: 1–8.
- [48] WANG J, JI G, LIU Y, *et al.* $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO_2 reduction to methanol. *Catal. Commun.*, 2014, **46**: 17–21.
- [49] YU J, LOW J, XIAO W, *et al.* Enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(25)**: 8839–8842.
- [50] CHEN Y, QIN Z, WANG X, *et al.* Noble-metal-free Cu_2S -modified photocatalysts for enhanced photocatalytic hydrogen production by forming nanoscale p-n junction structure. *RSC Adv.*, 2015, **5(23)**: 18159–18166.
- [51] ZONG X, YAN H, WU G, *et al.* Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(23)**: 7176–7177.
- [52] SIMON Q, BARRECA D, GASPAROTTO A, *et al.* Vertically oriented CuO/ZnO nanorod arrays: from plasma-assisted synthesis to photocatalytic H_2 production. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(23)**: 11739–11747.
- [53] KATSUMATA H, TACHI Y, SUZUKI T, *et al.* Z-scheme photocatalytic hydrogen production over $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts. *RSC Adv.*, 2014, **4(41)**: 21405–21409.
- [54] WANG X, LIU G, WANG L, *et al.* ZnO-CdS@Cd heterostructure for effective photocatalytic hydrogen generation. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2(1)**: 42–46.
- [55] LI W, FENG C, DAI S, *et al.* Fabrication of sulfur-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au/CdS}$ Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light. *Appl. Catal. B*, 2015, **168**: 465–471.
- [56] LIU C, TANG J, CHEN H M, *et al.* A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting. *Nano Lett.*, 2013, **13(6)**: 2989–2992.
- [57] PENG Y, GUO Z, YANG J, *et al.* Enhanced photocatalytic H_2 evolution over micro-SiC by coupling with CdS under visible light irradiation. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(18)**: 6296–6300.
- [58] LI P, ZHOU Y, LI H, *et al.* All-solid-state Z-scheme system arrays of $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO/CdS}$ for visible light-driving photocatalytic CO_2 reduction into renewable hydrocarbon fuel. *Chem. Commun.*, 2015, **51(4)**: 800–803.
- [59] HE Y, ZHANG L, FAN M, *et al.* Z-scheme $\text{SnO}_{2-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO_2 reduction. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2015, **137**: 175–184.
- [60] SEKIZAWA K, MAEDA K, DOMEN K, *et al.* Artificial Z-scheme constructed with a supramolecular metal complex and semiconductor for the photocatalytic reduction of CO_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135(12)**: 4596–4599.
- [61] LIU J, LIU Y, LIU N, *et al.* Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science*, 2015, **347(6225)**: 970–974.
- [62] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat. Mater.*, 2009, **8(1)**: 76–79.

- [63] GONG Y, LI M, WANG Y. Carbon nitride in energy conversion and storage: recent advances and future prospects. *ChemSusChem*, 2015, **8(6)**: 931–946.
- [64] CAO S, LOW J, YU J, *et al.* Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Adv. Mater.*, 2015, **27(13)**: 2150–2176.
- [65] SUNG S K, Sang S K, PARK H. Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(39)**: 16475–16480.
- [66] XIE Y, ZHANG X, MA P, *et al.* Hierarchical TiO₂ photocatalysts with one-dimensional heterojunction for improved photocatalytic activities. *Nano Res.*, 2015, DOI: 10.1007/s12274-015-0720-3.
- [67] RAN J, ZHANG J, YU J, *et al.* Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chem. Sov. Rev.*, 2014, **43(22)**: 7787–7812.
- [68] BAIS, WANG L, CHEN X, *et al.* Chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets: A promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals. *Nano Res.*, 2015, **8(1)**: 175–183.
- [69] ZHAO H, DONG Y, JIANG P, *et al.* In situ light-assisted preparation of MoS₂ on graphitic-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic H₂ production from water. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(14)**: 7375–7381.
- [70] YIN L, YUAN Y P, CAO S W, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation over g-C₃N₄ through loading the noble metal-free NiS₂ cocatalyst. *RSC Adv.*, 2014, **4(12)**: 6127–6132.
- [71] HONG J, WANG Y, WANG Y, *et al.* Noble-metal-free NiS/C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water. *ChemSusChem*, 2013, **6(12)**: 2263–2268.
- [72] LI X, WEN J, LOW J, *et al.* Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel. *Sci. China Mater.*, 2014, **57(1)**: 70–100.
- [73] MARSZEWSKI M, CAO S, YU J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. *Mater. Horiz.*, 2015, **2(3)**: 261–278.
- [74] LI R, ZHANG F, WANG D, *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1432.
- [75] MAO J, PENG T, ZHANG X, *et al.* Effect of graphitic carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3(5)**: 1253–1260.
- [76] MATSUBU J C, YANG V N, CHRISTOPHER P. Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO₂ reduction selectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(8)**: 3076–3084.
- [77] NEATU S, MACIA-AGULLO J A, CONCEPCION P, *et al.* Gold-copper nanoalloys supported on TiO₂ as photocatalysts for CO₂ reduction by water. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(45)**: 15969–15976.