

全固态 Z-Scheme 光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进展

时晓羽, 李会鹏, 赵 华

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 由两种不同的半导体催化剂和电子传输介质建立的 Z-Scheme 光催化体系, 通过在可见光照射下分别在两种半导体催化剂上进行氧化反应和还原反应, 实现两步法光催化分解水和二氧化碳还原. 相较于离子型 Z-Scheme 光催化体系, 全固态 Z-Scheme 光催化体系具有适用范围广、无副反应、光源利用率高等特性, 具有更加广阔的应用前景. 在此, 我们简述了 Z-Scheme 光催化体系的反应机理, 综述了全固态 Z-Scheme 光催化体系在光催化分解水和光催化还原 CO_2 领域的应用, 并对未来全固态 Z-Scheme 光催化体系的发展进行了展望.

关键字: 光催化; 全固态 Z-Scheme 光催化体系; 分解水; 二氧化碳还原

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

由于化石燃料的大量使用, 使得能源以及环境危机日益严重, 寻求一种绿色的清洁能源, 降低大气中 CO_2 含量变得越来越迫切. 随着光催化技术的持续发展, 将太阳能转化为化学能进行储存已经成为新一代清洁能源生产的有效方式. 通过光催化分解水可以制备能量密度高, 对环境无污染的 H_2 ^[1]. 而光催化还原二氧化碳可以制备具有高附加值的碳氢化合物, 如: HCHO 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 CH_4 等^[2].

为了在催化剂表面进行氧化还原反应, 半导体催化剂需要具有适宜的禁带宽度, 能够在可见光照射下使电子从价带 (VB) 迁移至导带 (CB) 且光生电子-空穴迁移至催化剂的表面^[3]. 就光催化分解水而言, 单一半导体催化剂为了实现可见光下分解水, CB 底端的电势需要比 H^+/H_2 的还原电势 (-0.41 V) 更低, VB 顶端的电势需要比 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的氧化电势更高^[5], 这就表明入射光的能量要至少大于 1.23 eV . 并且由于固相与液相之间对于电子的传输存在较大的传质阻力、光生电子空穴易复合、光源利用率低^[6], 使得单一催化剂进行光催化分解水反应变得极其困难. 通过两种不同的半导体催化剂建立异质结构形成 Z-Scheme 体系, 成为提高光催化活性

的有效途径. 1997 年, Sayama 等^[7] 建立了 $\text{RuO}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{WO}_3$ Z-Scheme 体系实现了水的全分解. Jin 等^[8] 以 CdS/WO_3 建立了直接 Z-Scheme 体系用于光催化还原 CO_2 , 复合催化剂对 CO_2 的还原速率分别是 WO_3 的 100 倍, CdS 的 10 倍. Z-Scheme 体系中两种半导体催化剂之间不仅具有独立的电子和空穴, 还能有效的降低光生电子-空穴的复合几率, 促进氧化还原反应的进行. 传统的 Z-Scheme 体系由两种不同的半导体催化剂以及电子传输介质 3 部分组成. 然而, 离子态^[9-10] 电子传输介质会在光催化剂表面进行一系列的氧化还原反应^[11] 且仅限于液相反应, 严重限制了 Z-Scheme 光催化体系的应用与发展. 目前, 全固态 Z-Scheme 光催化体系 (包括直接 Z-Scheme 体系) 已逐渐取代离子态 Z-Scheme 体系进行光催化分解水和二氧化碳还原. 固态电子传输介质如: Au 、 Ag 、石墨烯等^[12-14] 越来越受到关注. 由于 Au 和 Ag 在两种半导体催化剂之间可形成欧姆连接, 能够降低光生电子的传质阻力, 促进光生电子的快速迁移^[15].

在此, 我们简要叙述了 Z-Scheme 光催化体系的反应机理, 全固态 Z-Scheme 光催化体系在光催

收稿日期: 2019-08-10; 修回日期: 2019-08-23.

基金项目: 辽宁省自然基金项目 (2019-ZD-0057) (Project supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation of China(2019-ZD-0057)).

作者简介: 时晓羽, (1992-), 女, 辽宁省东港市人, 硕士生, 电话 18341312852, 电邮 2411727276@qq.com (Shi Xiao-yu (1992-), Female, from Donggang City, Liaoning Province, Master's degree, Telephone: 18341312852, E-mail: 241172726@qq.com).

* 通讯联系人, Tel: 024-56863630, E-mail: fslhp@sina.com.

化分解水和还原二氧化碳方面的应用,并对未来全固态 Z-Scheme 光催化体系的发展进行了展望.

1 Z-Scheme 光催化体系反应机理

受自然界中植物的光合作用的影响,提出并建立了 Z-Scheme 光催化体系,以“两步”的方式进行氧化还原反应.传统的 Z-Scheme 体系主要由 PS I 和 PS II 两种不同的半导体以及导电介质组成.根据导电介质在溶液中的状态可将 Z-Scheme 体系分为两类,离子态 Z-Scheme 体系(如 IO_3^-/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)和固态 Z-Scheme 体系(如: Au, Ag),其中不含导电介质的体系归类为固态 Z-Scheme 体系^[12](如 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基直接 Z-Scheme 体系).

离子型 Z-Scheme 体系反应电荷传递机理如图 1 所示.在可见光的照射下,PS II 半导体催化剂的电子从价带(VB)激发到导带(CB),在 VB 处的空穴具有极强的氧化性能,可以进行水氧化、污染物降解等反应^[13].被激发的电子与导电介质中的高价

态离子 A 反应生成低价态离子 D. PS I 半导体催化剂受到光源照射后,电子从 VB 激发到 CB.在 VB 处的空穴将导电介质中的低价态离子 D 氧化为高价态离子 A, CB 中的电子具有极强的还原性能,能够将 H^+ 还原为 H_2 ,还能还原 CO_2 .然而,离子型 Z-Scheme 体系却存在严重的缺陷,如:导电介质容易在 PS II 的 VB 和 PS I 的 CB 发生氧化还原反应^[14]、应用范围狭窄仅限于在液相反应^[15-16]、逆反应程度高等.2001 年, Sayama 等^[17]以 Cr、Ta 掺杂 Sr-TiO_3 作为产氢催化剂, WO_3 作为产氧催化剂, IO_3^-/I^- 为导电介质制备了离子态 Z-Scheme 光催化体系,并系统的考察了由导电介质引发的副反应.可以用如下方程进行表述:

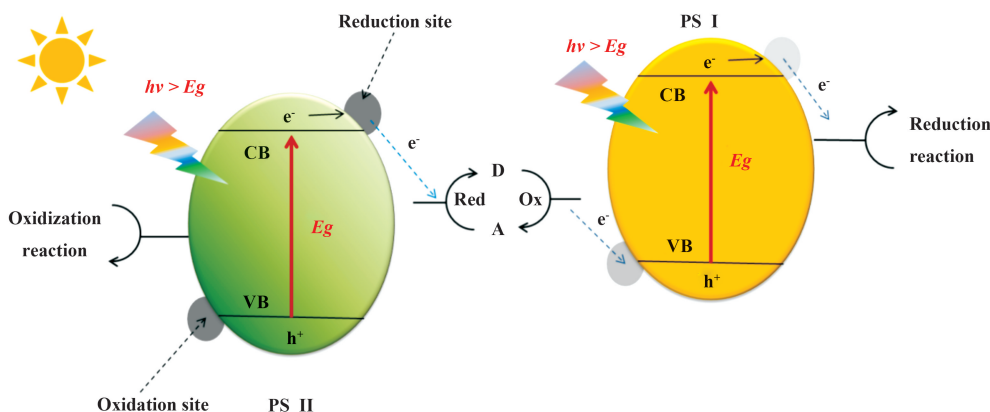
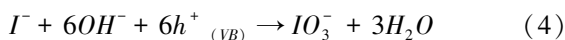
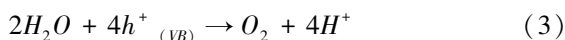
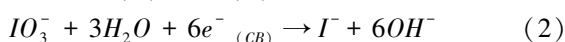


图 1 离子态 Z-Scheme 光催化反应电荷传递示意图

Fig.1 Electron transfer schematic diagram for ionic-state Z-scheme in photocatalytic reaction

全固态 Z-Scheme 体系分为两种,一种是通过两种不同的半导体催化剂以及固态导电介质建立(如图 2A 所示).固体导电介质在 PS I 与 PS II 之间形成欧姆连接,有效的降低了电荷分离传递的阻力^[18].在光源的照射下,PS II 的电子从 VB 激发至 CB 通过固态导电介质形成的欧姆连接直接与 PS I 的 VB 上的空穴复合,有效降低了电子的传质阻力.此外,由于固态 Z-Scheme 体系不含氧化还原电子对,有效提高了光生电子-空穴对在目标反应中的应用,避免了离子导电介质对光源的消耗.2006 年, Tada 等^[19]通过光化学沉积-沉淀法首次合成

$\text{TiO}_2\text{-Au-CdS}$ 全固态 Z-Scheme 体系.在该体系中,由于 Au 的存在,有效的促进了光生电子-空穴的分离,使得 $\text{TiO}_2\text{-Au-CdS}$ 的光催化活性远远大于 Au-TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ 的活性.

另一种是直接接触的 Z-Scheme 体系(如图 2B 所示).两种半导体直接接触形成 Z-Scheme 体系并在接触面形成欧姆连接与电子-空穴的复合中心,避免了离子导电介质带来的弊端. She 等^[20]以纳米片状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以及 2D 超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为原料,制备了直接 Z-Scheme 体系光催化剂.超薄的 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形态以及 Z-Scheme 体系的建立,有效的降低了电子

转移至催化剂表面的路径, 降低了电子-空穴的复合几率, 提高了光源的利用率. 其结果表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的量子效率 ($\lambda = 420\text{ nm}$) 达到 44.35%, 在没有牺牲剂存在下产 H_2 效率达 $38.2\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$,

产 O_2 效率达 $19.1\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 有效实现了 $\text{H}_2:\text{O}_2=2:1$ 的水的全分解. 就全固态 Z-Scheme 体系而言, 具有固态导电介质的 Z-Scheme 体系更能有效的降低电荷的传质阻力, 具有更高的光催化活性.

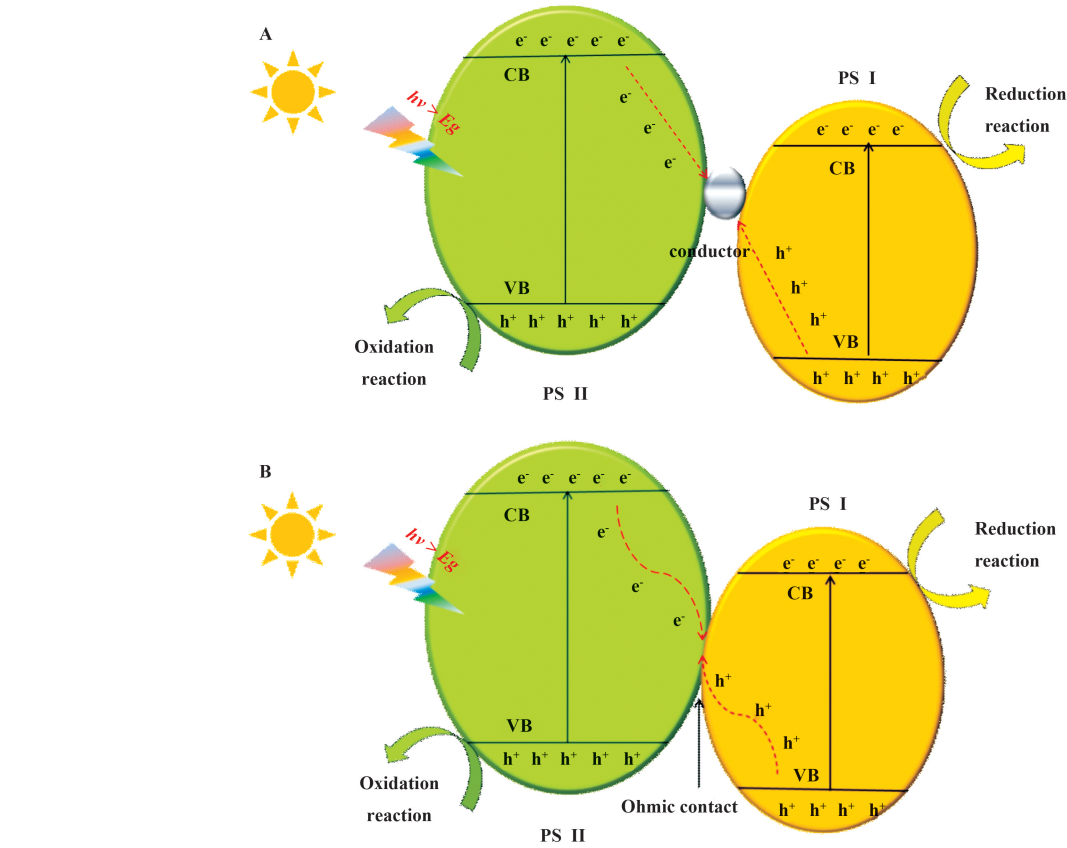


图 2 全固态 Z 型光催化反应电荷传递示意图

Fig.2 (A) Schematic illustration of an all-solid-state Z-scheme system with a conductor as the electron mediator; (B) Schematic illustration of a direct Z-scheme system

2 Z-Scheme 应用于光催化二氧化碳还原

大气中 CO_2 浓度的提高造成了全球气候的变暖. 通过光催化技术, 将 CO_2 还原为具有高附加值的碳氢化合物成为解决环境污染和能源危机的有效手段^[21]. 由于单一光催化剂光源利用率低, 光生电子空穴易复合等的缺点, 使得将单一光催化剂应用于还原 CO_2 领域变得困难重重^[22]. 而 Z-Scheme 体系不仅能够有效的降低半导体催化剂的禁带宽度还能促进催化剂表面的氧化还原反应, 在光催化还原 CO_2 领域具有重要的应用. Li 等^[23]制备了 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ 全固态 Z-Scheme 光催化剂应用于液相中特异性光催化还原 CO_2 制 CH_4 . 结果表明, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 价带电势为 1.28 eV, 导带电势为 -0.55 eV, 能够有

效的促进水氧化反应:
($2\text{H}_2\text{O}+4\text{H}^+\rightarrow\text{O}_2+4\text{H}^+E_{ox}^0=0.82\text{ V}$) 和 CO_2 的还原反应: ($\text{CO}_2+8\text{e}^-+8\text{H}^+\rightarrow\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}E_{red}^0=-0.24\text{ eV}$). CdS 的禁带宽度为 2.4 eV, 其中价带电势为 1.88 eV, 导带电势为 -0.52 eV, 完全达到了光催化还原 CO_2 的要求. $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}/\text{RGO}/\text{CdS}$ 催化剂光催化还原 CO_2 的反应速率为 $2.04\text{ }\mu\text{mol/h}$, 是 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 的 4.5 倍.
目前 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基直接 Z-Scheme 体系在光催化还原 CO_2 领域得到广泛的应用. 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带以及导带位置相对较高, 所以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 多被用作 PS I 催化剂进行还原反应^[24]. He 等^[25]通过原位还原法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-Scheme 体系应用于光

催化还原 CO_2 的反应中, 并通过对比 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化剂介绍了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Z-Scheme体系的反应机理(如图 3 所示). 建立传统

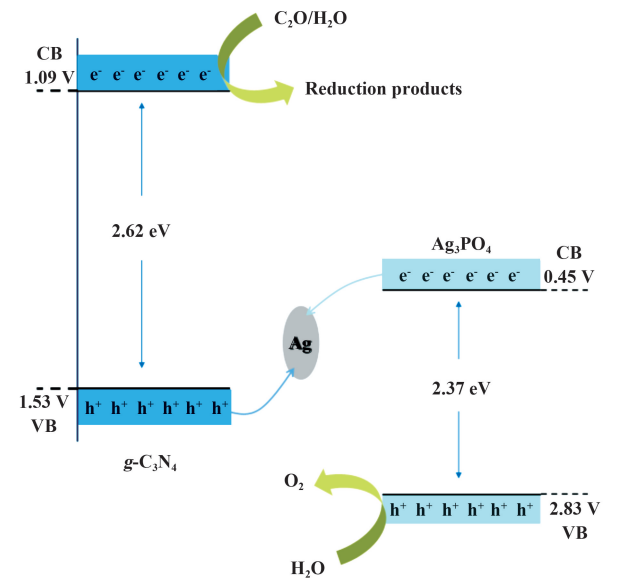


图 3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化反应机理
Fig.3 Photocatalytic mechanism scheme of the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite

异质结催化剂后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上的电子迁移至 Ag_3PO_4 的导带, 而空穴则留在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带, 由于内部电场的形成促进了光生-电子空穴的分离. 然而, 由于 Ag_3PO_4 导带电势为 0.45 eV, 传统异质结的建立并不能将 CO_2 进行还原. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

Z-Scheme 体系的建立, 能够使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带的空穴通过 Ag 与 Ag_3PO_4 导带上的电子复合, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带上进行还原反应, 有效的促进了 CO_2 的还原, 其反应速率为 $57.5\ \mu\text{mol/h}$, 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 6.1 倍.

3 全固态 Z-Scheme 体系应用于光催化

H_2 是一种密度小、能量高的清洁能源, 具有理想的发热值、燃烧充分、无毒等优良特性, 有望取代化石能源成为下一代核心能源. 所以光催化分解水被认为是生产清洁能源, 解决能源危机的一种有效方式. 1979 年, Bard 等^[26] 首次提出并实现了在可见光照射下通过“一步”的方式实现光催化水解制氢. 为了实现“一步”光催化分解水, 半导体催化剂必须具有适宜的禁带宽度 ($<3\ \text{eV}$)、价带底端电势要低于 H^+/H_2 ($-0.41\ \text{V}\ \text{pH}=7$) 的电势、在光催化反应中具有较高的稳定性^[28] 等特性, 种种限制条件使得“一步”法水分解面临着巨大的困境. 而 Z-Scheme 体系能够通过“两步”的方式实现水的有效分解, 显著降低每一步所需的能量, 使得分解水反应容易进行.

目前, Ag、Au、GO 等^[28-30] 众多固体导电介质被应用于 Z-Scheme 体系中进行光催化分解水. Zou 等^[29] 制备了以 Au 为固体导电介质的中空 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{C-TiO}_2$ 全固态 Z-Scheme 体系进行光催化分解水反应. 该体系分解水产 H_2 的速率分别是 C-TiO₂ 的

表 1 全固态 Z-Scheme 光催化体系在光催化分解水以及还原 CO_2 中的应用

Table 1 Solid-State Z-Scheme photocatalytic systems to splitting water and photo-reduce carbon dioxide

PS I	PS II	Redox mediator	Synthetic method	Application	Ref
CdS	WO_3	—	Hydrothermal	reduce carbon dioxide	8
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	SnS_2	—	Deposition	reduce carbon dioxide	13
TiO_2	CdS	Au	In situ reduction	Water splitting	19
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	Mixing method	Water splitting	20
$\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$	CdS	RGO	Sediment mixing	reduce carbon dioxide	23
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	Ag_3PO_4	Ag	In situ reduction	reduce carbon dioxide	25
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	C-TiO ₂	Au	—	reduce carbon dioxide	29
Ru/SrTiO_3 ; Rh	BiVO_4	GO	—	reduce carbon dioxide	30
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	MoO_3	Cu	In situ reduction	Water splitting	31
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	Ti^{3+} doped TiO_2	—	Mixing method	Water splitting	22

86 倍, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 42 倍. Iwase 等^[30]以氧化还原石墨烯(GO)为导电性介质制备了全固态 Z-Scheme 体系. 在该 Z-Scheme 体系中 Ru/SrTiO_3 : Rh 和 BiVO_4 分别为产 H_2 半导体、产 O_2 半导体, GO 作为固体导电介质. 实验结果表明, BiVO_4 能够有效的将 GO 进行还原, 降低 GO 的疏水性, 提高该体系的光催化活性. 而 GO 的疏水性与还原性之间达到平衡, 是 GO 在固体 Z-Scheme 体系中发挥作用的关键. 通过光催化分解水对该体系的光催化活性进行考察, H_2 产量为 $11\ \mu\text{mol}$, O_2 产量为 $5.5\ \mu\text{mol}$, 有效的实现了水的全分解.

4 结论与展望

光催化技术在分解水以及还原二氧化碳等领域具有重要的应用, 是生产新一代核心能源的关键技术. 而光催化剂需要具有较高的光源利用率、稳定的反应活性以及较高的光生-电子分离效率. 单一的半导体催化剂难以同时满足上述条件, 而在植物光合作用的启发下开发的 Z-Scheme 光催化体系却能满足. 根据需要的导电介质不同可以将 Z-Scheme 光催化体系分为离子型和全固态, 分别具有不同的反应机理. 而全固态 Z-Scheme 体系又可以分为具有固态导电介质和直接 Z-Scheme 体系两种. 全固态 Z-Scheme 体系能够有效促进光生电子-空穴参与反应、增加了光源的吸收利用率、克服了单一液相反应的弊端等. 因此, 全固态 Z-Scheme 体系在光催化还原 CO_2 以及光催化分解水等方面具有重要的应用.

目前, 全固态 Z-Scheme 体系已经得到了深入的发展. 但是在进一步提高全固态 Z-Scheme 体系的光学性能, 如: 增加光源的吸收利用、稳定性、光生电子-空穴的有效分离等方面仍有很长的路要走. 随着理论计算与科学实验的不断深入发展, 开发更加经济高效的全固态 Z-Scheme 体系, 探索全固态 Z-Scheme 体系的新应用对于新能源的发展具有重要意义.

参考文献:

- [1] Sulagna P, Satyabadi M, Giridhar M, *et al.* The effect of sulfate pre-treatment to improve the deposition of Au-nanoparticles in a gold-modified sulfated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ plasmonic photocatalyst towards visible light induced water reduction reaction [J]. *Phys Chem*, 2016, **18**(7): 28502–28514.
- [2] Huang Yan(黄艳), Fu Min(傅敏), He Tao(贺涛). Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ nanocomposite photocatalyst and its application in photocatalytic reduction of CO_2 ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的制备及应用于光催化还原 CO_2 的性能) [J]. *Acta Physio-Chim Sin* (物理化学学报), 2015, **31**(6): 1145–1152.
- [3] Maeda K, Takata T, Hara M, *et al.* GaN: ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting [J]. *Am Chem Soc*, 2005, **127** (32): 8286–8287.
- [4] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, *et al.* All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system [J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(21): 782–786.
- [5] Bu Y, Chen Z, Sun C, *et al.* Highly efficient Z-Scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{WO}_{3-x}$ photocatalyst for its enhanced photocatalytic performance [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **179**(17): 363–371.
- [6] Iwase A, Ng Y H, Ishiguro Y A, *et al.* Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-Scheme photocatalytic water splitting under visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(24): 11054–11057.
- [7] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, *et al.* Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system [J]. *Chem Phys Lett*, 1997, **277**(97): 387–389.
- [8] Jin J, Yu J G, Guo D P, *et al.* A hierarchical Z-Scheme CdS-WO_3 photocatalyst with enhanced CO_2 reduction activity [J]. *Small*, 2015, **11**(39): 5262–5271.
- [9] Maeda K, Higashi M, Lu D, *et al.* Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132** (16): 5858–5868.
- [10] David J M, Reardon P J T, Moniz S J A, *et al.* Visible light-driven pure water splitting by a nature-inspired organic semiconductor-based system [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(36): 12568–12571.
- [11] Jia X, Tahir M, Pan L, *et al.* Direct Z-scheme composite of CdS and oxygen-defected CdWO_4 : An efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **198**(5): 154–161.
- [12] Chen Bo-cai (陈博才), Shen Yang (沈洋), Wei Jian-hong (魏建红), *et al.* Research progress on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Based Z-Scheme photocatalytic system (基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Z 型光催化体系研究进展) [J]. *Acta Physio-Chim Sin* (物理化学学报), 2016, **32**(6): 1371–1382.

- [13] Wang Y L, Tian Y, Lang Z L, *et al.* A highly efficient Z-Scheme B-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ photocatalyst for CO_2 reduction reaction: a computation study [J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(42): 21056–21063.
- [14] Zhou P, Yu J G, Jaroniec M, *et al.* All-Solid-State Z-Scheme photocatalytic systems[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(29): 4920–4935.
- [15] Hao X Q, Cui Z W, Zhou J, *et al.* Architecture of high efficient zinc vacancy mediated Z-Scheme photocatalyst from metal-organic frameworks[J]. *Nano Energy*, 2018, **52**(10): 105–116.
- [16] Li Ping (李平), Li Hai-jin (李海金), Zou Zhi-gang (邹志刚), *et al.* Photocatalytic application of Z-type system (Z 型光催化材料的研究进展) [J]. *Acta Phys Sin* (物理学报), 2015, **64**(9): 1–10.
- [17] Abe R. Development of a new system for photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2011, **84**(10): 1000–1020.
- [18] Sayama K, Mukasa K, Abe R, *et al.* Stoichiometric water splitting into H_2 and O_2 using a mixture of two different photocatalysts and an IO_3^-/I^- shuttle redox mediator under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2001, **23**(23): 2416–2417.
- [19] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, *et al.* All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(10): 782–788.
- [20] She X J, Wu J J, Xu H, *et al.* High efficiency photocatalytic water splitting using 2D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Z-Scheme catalysts [J]. *Adv Ener Mater*, 2017, **5**(23): 2231–2244.
- [21] Xiong Z, Lei Z, Xu Z, *et al.* Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO_2 nanocomposites for enhanced CO_2 photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation [J]. *CO₂ Util*, 2017, **9**(18): 53–61.
- [22] Kong L N, Zhang X T, Wang C H, *et al.* Ti^{3+} defect mediated $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ Z-scheme system for enhanced photocatalytic redox performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **4**(21): 448–459.
- [23] Li P, Zhou Y, Li H J, *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[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(7): 800–803.
- [24] Wang Y L, Tian Y, Lang Z L, *et al.* A highly efficient Z-Scheme B-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ photocatalyst for CO_2 reduction reaction: a computational study [J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(25): 21056–21063.
- [25] He Y M, Zhang L H, Teng B T, *et al.* New application of Z-Scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO_2 to fuel[J]. *Envir Sci Technol*, 2015, **49**(7): 649–656.
- [26] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors[J]. *J Photochem*, 1979, **10**(1): 59–75.
- [27] Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges [J]. *Nat Sci Rev*, 2017, **8**(21): 321–323.
- [28] Tateishi I, Katsumata H, Suzuki T, *et al.* Z-scheme photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{tetrahedral Ag}_3\text{PO}_4$ hybrids under visible light[J]. *Mater Lett*, 2017, **19**(201): 66–69.
- [29] Zou Y J, Shi J W, Ma D D, *et al.* Fabrication of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Au/C-TiO}_2$ hollow structure as visible-light-driven Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, **9**(8): 1–11.
- [30] Akihide I, Yun H N, Yoshimi I, *et al.* Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-Scheme photocatalytic water splitting under visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(87): 11054–11057.
- [31] Sulagna P, Gayatri S, Parida K M, *et al.* Highly efficient charge transfer through a double Z-scheme mechanism by a Cu-promoted $\text{MoO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrid nanocomposite with superior electrochemical and photocatalytic performance [J]. *Nano Scal*, 2018, **10**(7): 5950–5964.

Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems to Splitting Water and Photo-reduce Carbon Dioxide

SHI Xiao-yu, LI Hui-peng, ZHAO Hua

(Division of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Liaoning Shihua University,
Fushun 113001, China)

Abstract: Z-Scheme photocatalytic system, consists of two different photocatalysts and a shuttle redox mediator, involving two-photo exaction process for water splitting and carbon dioxide reduction. Compared with the ionic Z-Scheme photocatalysis system, the all-solid Z-Scheme photocatalysis system has the advantages of wide application range, no side effects, high light source utilization, and has a broader application prospects. The reaction mechanism of Z-Scheme photocatalytic system was briefly described, the application of all-solid Z-Scheme photocatalytic system to water splitting and carbon dioxide reduction, and the future development of all-solid Z-Scheme photocatalytic system was prospected.

Key words: photocatalysis; solid-state Z-Scheme photocatalytic systems; water splitting; CO₂ conversion

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行,亦可向本刊编辑部直接函购.

来稿注意事项

1. 自由投稿, 文责自负, 来稿请附作者单位推荐信(负责稿件的保密审查). 请勿一稿两投, 勿将稿件寄给个人.
 2. 来稿一式两份(微机打印稿). 稿中外文字母应分清文种、大写、小写、上角、下角、正体、斜体, 易混淆之处请注明.
 3. 稿件应主题突出, 论点明确, 论据可靠, 文字简练通顺. 文稿形式包括:
 - 研究论文: 一般不超过 6000 字(含图、表、200 字的中文摘要和约 2000 印刷字符的英文摘要).
 - 研究简报: 约 4000 字(含图、表及英文摘要).
 - 研究快报: 中英文皆可, 2500 字左右(占两页版面), 中文需提供简短的英文摘要.
 4. 论文题目一般不超过 20 个字. 应使用规范的缩略字、符号、代号, 非常见的科技名词和化合物在第一次出现时应给出英文全称. 并在正文前、英文摘要后, 给出 3~5 个相对应的中、英文关键词.
 5. 图、表应尽量精简. 同时给出中、英文图题、表题, 图、表中的注释用英文表示.
 6. 参考文献的作者不超过 3 人时, 全部列出; 多于 3 人的一般只列主要 3 人, 后加“等”或“et al”. 本刊采用顺序编码制, 格式如下:
 - 专著: 作者. 书名. 版本(第 1 版不著录). 出版地: 出版者, 出版年, 起止页码
 - 期刊: 作者. 文题名. 刊名, 出版年, 卷号(期号); 起止页码
 - 论文集: 作者. 见: 编者. 论文集名. 出版地: 出版者, 出版年, 起止页码
 - 专利: 专利申请者. 题名. 专利国别, 专利号. 年代
 - * 中文文献全部用英(中)文方式列出, 举例(期刊)如下:
Zhong Shun-he(钟顺和), Kong Ling-li(孔令丽), Lei Ze(雷泽), et al. 文题名(注: 一定要加文题名)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2002, 16(6): 401-407.
 - 参考文献类型(文献类型标识): 专著([M]) 论文集([C]) 报纸文章([N]) 期刊文章([J])
学位论文([D]) 报告([R]) 标准([S]) 专利([P])
 7. 文稿中的计量单位请采用我国法定计量单位.
 8. 作者收到修改意见后, 一般应在 2 个月内寄回修改稿, 逾期请来信说明.
 9. 本刊文稿中的中、英文摘要将由编辑部提供给有关文摘检索刊物编辑部及《中国学术期刊》(光盘版). 如作者不同意提供, 请在投稿时声明.
 10. 来稿一经发表, 即付稿酬, 并赠送载有本文的期刊 2 本.
 11. 来稿请提供第一作者的个人信息: 性别、出生年月、职称、学位.
 12. 请作者提供修改稿电子版文件(要求用以下编辑及排版软件: Word、华光书版、北大方正).
- 来稿请寄: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
邮政编码 730000; 电话: (0931)-4968226; 传真: (0931)8277088.