

编者按: 时光荏苒, 岁月如歌。2022 年, 济宁医学院迎来了建校 70 周年。在校领导的指导下, 本刊于 2021 年 12 月开始启动校庆专栏、专刊的出版工作。本期刊登博士论坛和预防医学专栏, 特邀在药学和预防医学领域取得丰硕成果的专家学者撰文, 作为献给学校 70 周年校庆活动的礼物, 也是以此为契机推动高水平期刊建设的重要举措。

DOI:10.3969/j.issn.1000-9760.2022.03.001

· 博士论坛 ·

聚合氮化碳基 Z 型光催化体系 在水分解和 CO₂ 还原领域的研究进展*

陈晓青^{1,2} 胡尊梅¹ 黄雪¹ 王冠男¹ 汪忠浩^{1Δ}

(¹ 济宁医学院医药工程学院, 济宁 272067; ² 济宁医学院附属医院, 济宁 272029)

摘要 聚合氮化碳(PCN)具有稳定、抗腐蚀、特殊表面电子结构及可见光响应等特点。PCN基Z型光催化体系不仅具有较高的光生载流子分离效率,且氧化还原能力高,在光催化领域具有巨大的应用前景。本文总结了3种Z型光催化体系,并分别阐述了作用机理。此外,我们介绍了一些PCN基光催化剂的合成方法,综述了此类催化剂在光催化分解水和CO₂光还原领域的应用。最后,我们展望了PCN基光催化体系目前存在的问题及研究方向。

关键词 聚合氮化碳(PCN);Z型光催化体系;合成方法;分解水;CO₂还原

中图分类号:TQ426 文献标识码:B 文章编号:1000-9760(2022)06-153-09

Recent developments in polymeric carbon nitride-based Z-scheme photocatalytic systems for water splitting and CO₂ reduction

CHEN Xiaqing^{1,2}, HU Zunmei¹, HUANG Xue¹, WANG Guannan¹, WANG Zhonghao^{1Δ}

(¹ College of Medical Engineering, Jining Medical University, Jining 272067, China;

² Affiliated Hospital of Jining Medical University, Jining 272029, China)

Abstract: Polymeric carbon nitride (PCN) has impressive properties including its stability, anti-corrosion, unique surface electronic structure, and visible-light response capability. Particularly, PCN-based Z-scheme systems are potential catalysts in photocatalytic fields due to their more effective separation of photo-generated carriers as well as superior redox ability. This review mainly introduces three types of Z-scheme photocatalysts with clarifying the corresponding mechanism pathways during photocatalytic reactions. In addition, we summarize the common synthesis approaches on PCN-based Z-scheme photocatalysts followed by the photocatalytic applications on water splitting and CO₂ reduction. Finally, this review points out some existing challenges and the future study directions in related fields.

Keywords: Polymeric carbon nitride (PCN); Z-scheme photocatalysts; Synthesis approaches; Water splitting; CO₂ reduction

* [基金项目] 济宁医学院大学生创新训练计划项目(ex2019088); 济宁医学院国家自然科学基金培育项目(JYP2019 KJ14); 国家自然科学基金(81671742)

Δ[通信作者] 汪忠浩,男,物理化学博士,研究方向为聚合氮化碳的催化应用, E-mail: zhwang@mail.jnmc.edu.cn

化石燃料燃烧释放大量 CO_2 产生的温室效应等环境问题,促使人们开始转向对合成清洁、可再生能源的研究^[1-2]。太阳能具有清洁、无污染的特点,是一种取之不尽、用之不竭的廉价可再生能源,它的高效利用可有效解决能源和环境问题^[3]。半导体基光催化剂可利用太阳能产生电子-空穴对,其中光生电子因具有还原性可参与还原反应,如 CO_2 还原和水分解产 H_2 等;同时光生空穴具有氧化性,可参与一些氧化反应,如水氧化产 O_2 和挥发性有机物的分解氧化等^[4]。

光催化效率很大程度上取决于半导体材料的选择,而其导带、价带位置决定光催化剂本身的氧化还原能力,并直接影响光催化反应效率。很多金属化合物具有半导体的性质,其中 TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZnO 、 MoS_2 、 BiVO_4 等作为光催化剂开展了大量研究工作,且表现出较为优异的光催化性能^[5]。随着研究的深入,此类金属化合物在光催化领域面临诸多问题,如不易调变性质、氧化还原能力弱、光响应波段窄和光生载流子分离效率低等。因此,开发新型、高效、易修饰且可见光响应的光催化剂迫在眉睫。不同于金属基光催化剂,共轭有机聚合物是一类通过改变合成条件即可调节其电子结构和化学组成的半导体材料,在光催化分解水和 CO_2 还原领域具有很大的应用前景。早在 1985 年, Yanagida 等发现聚亚苯基在光照条件下具有将质子还原为 H_2 的能力,拉开共轭聚合物光催化产 H_2 的序幕^[6]。2009 年 Wang 等^[7]首次报道聚合氮化碳(PCN)具有在可见光下分解水产氢的能力,激起人们对 PCN 的研究兴趣,并开发出许多新型具有半导体性质的共轭聚合物材料。

PCN 具有与石墨烯类似的片层结构。不同于石墨烯层内共价键,PCN 层内含大量氢键,赋予 PCN 不同于石墨烯的一些独特性质,比如半导体性质、抗光腐蚀性及适宜的导价带位置($\text{CB} \approx -0.83\text{V}$, $\text{VB} \approx 1.83\text{V}$ vs. NHE)等,从而迅速成为光催化领域的“明星材料”^[8]。直接焙烧得到的 PCN 因比表面积低、导电性差及光生载流子易复合等因素,限制了 PCN 在光催化领域的进一步发展。一般认为,单组分光催化剂的强氧化还原能力和光响应能力似乎不能兼得。对于特定反应,宽带隙对应强的氧化还原能力,利于反应的进行,但不利于光

的吸收。为解决此类问题,研究人员提出了各种解决策略。其中,构建异质结可在有效避免光生载流子复合的基础上充分利用各组分的优点,从而提高催化剂的光催化性能^[9-10]。

通常,若两半导体的带隙结构呈错列排列形式容易形成 Type II 类光催化反应机制,如图 1a 所示。光照下,当两者均被激发时,具有较高导带(CB)位置的 PC I 产生的光生电子可转移至导带位置相对较低的 PC II 组分,而光生空穴的转移方向则相反。该情况下,聚集在 PC II 中的光生电子参与还原反应,而 PC I 中的光生空穴则参与氧化反应。因此,此类 Type II 类异质结可有效抑制光生电子和空穴的复合,极大增强光转换效率。然而,此类结构在一定程度上削弱了光生电子和空穴的氧化还原能力,且界面库伦阻力不利于电荷的传递。不同于传统 Type II 型结构的电子空穴转移模式,Z 型结构保留了 PC I 组分 CB 中光生电子的强还原能力和 PC II 组分 VB 中光生空穴的强氧化能力(图 1b),而 PC II 中光生电子和 PC I 中光生空穴则发生复合,因此,Z 型结构在提高光生载流子分离效率的同时可保留催化剂的氧化还原能力^[11]。此外,窄带隙半导体材料可用来构建 Z 型异质结构,利于扩展光响应波段。本文首先讨论 PCN 结构特点和 Z 型光催化反应体系反应机理,然后着重介绍基于 PCN 的 Z 型光催化剂的设计、合成以及在光催化分解水和 CO_2 还原领域应用的最新研究进展,并讨论影响光催化性能的相关因素。最后,总结和展望基于 PCN 的 Z 型光催化反应体系发展前景和未来研究方向。

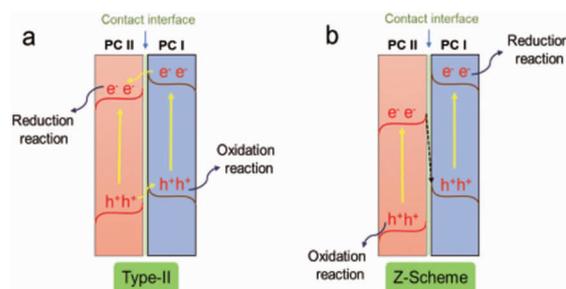


图 1 Type II (a) 和 Z 型 (b) 异质结构光生载流子分离机制

1 PCN 简介

碳和氮的电子结构分别为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s^2 2p^3$, 根据杂化轨道理论,两者之间可通过

sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化形成单键、双键和三键,因此氮化碳存在多种形态。因前期缺少直观证据,PCN 结构模型存在一定争议,其中分别以均三嗪环(C_3N_3)和三均三嗪环(C_6N_7)为基本结构组成单元的 PCN 被人们广泛接受。近年来,以三均三嗪环为结构单元的 PCN 被证实更具有能量稳定性,而最近大量研究工作表明,以氰胺、尿素、二氰二胺、三聚氰胺等为前驱体直接焙烧得到的氮化碳是以三均三嗪环为基本结构组成单元。

与石墨烯类似,PCN 是二维层状结晶材料,层与层之间为较弱的范德华力相互作用(图 2a);不同的是,石墨烯层内 C 与 C 之间均为共价键相连,而 PCN 层内为蜜勒胺长链结构,链与链之间由氢键相连,呈“之”字形排列(图 2b)^[2]。经理论研究表明,PCN 层间和层内静电势垒分别达 33.2 和 7.9eV,不利于光生电子的传输,造成光生电子和空穴的再次复合^[2,8]。幸运的是,其层内含大量吡啶 N 原子,利于增强其光催化性能。掺杂、耦合及电子结构调控等手段可进一步对 PCN 进行修饰,以提升其光催化性能,增强其应用范围。

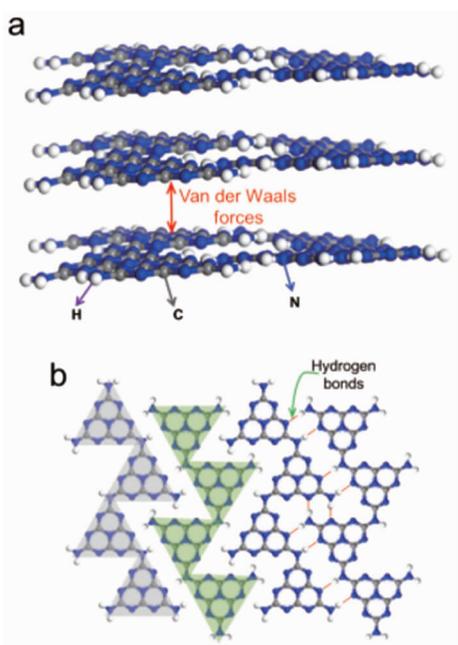


图 2 PCN 的(a)层间和(b)层内原子结构

2 Z 型光催化体系反应机制

到自然界光合作用的启发,Z 型光催化剂在实现高光催化性能方面具有巨大潜力。Z 型光催化剂通常由两个半导体组成:氧化光催化剂和还原光

催化剂^[12-13]。氧化光催化剂具有较低的 VB 位置,表现出较强的氧化能力;还原光催化剂具有较高的 CB 位置,从而表现出较高的还原性能。基于独特的电荷转移方式,Z 型光催化剂具有以下几种特点:1)同时保持催化剂较强的氧化和还原能力;2)氧化活性位点和还原活性位点的空间分离;3)具有强氧化还原能力的光生载流子分离效率;4)可构建的宽光谱响应范围。

根据有无中介介质参与电荷传递的情况以及中介介质的类型,Z 型光催化剂可分为离子态 Z 型光催化剂、全固态 Z 型光催化剂和直接 Z 型光催化剂。这 3 种光催化剂在合成策略、作用机制、性质以及应用均表现出不同差异。

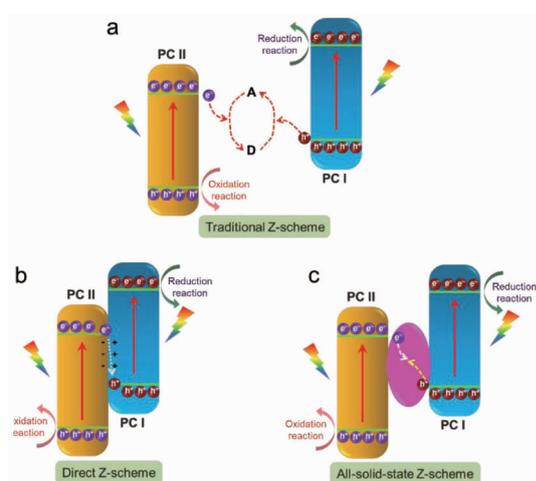
2.1 离子态 Z 型光催化体系

自 1979 年 Bard 首次报道以来,离子态 Z 型光催化剂受到广泛关注,它是由两个不同光催化剂通过穿梭的氧化还原离子介质耦合在一起,常见的氧化还原离子介质有 Fe^{3+}/Fe^{2+} 和 IO_3^-/I^- 等^[14]。离子态 Z 型光催化反应机制如图 3a 所示,PC II 的 VB 电子受光激发跃迁至其 CB 被氧化性介质消耗,而 PC I 的 VB 中光生空穴与还原性介质反应;PC II 的 VB 中光生空穴和 PC I 的 CB 中光生电子的强氧化和强还原能力得以保留,并分别参与氧化和还原反应。因此,该复合催化剂的氧化和还原活性位点呈分离状态,从而提高光催化反应性能。然而,对于离子态 Z 型光催化体系,拥有强氧化还原能力的光生电子和空穴在热力学上更易与氧化还原介质作用发生副反应,且大部分介质状态不稳定,容易失效。因此,开发新型 Z 型催化体系吸引广大研究人员的注意。

2.2 固态 Z 型催化体系

不同于离子态 Z 型光催化体系溶液中氧化还原离子介质作为电荷传递媒介,固态 Z 型光催化体系中电荷可直接通过界面传输,或以固态电子导体作为电荷传递桥梁,前者为直接 Z 型光催化体系(图 3b),后者可称为全固态 Z 型光催化体系(图 3c)^[15]。因无氧化还原介质参与,固态 Z 型光催化体系可有效抑制副反应的发生。当两半导体能带结构呈错列式紧密排列时,则需测试反应过程中电子转移模式评判光催化反应机理。值得注意的是,两个半导体间的功函差可诱导电荷再分配,形成内

部电场,从而影响光生载流子的分离和转移过程。全固态 Z 型光催化体系中优异的电子导体不仅能够有效提升电子转移效率,并且能够提升催化剂的稳定性。一些贵金属通常被认为是优异的电子传递媒介,比如金和银等;除此之外,石墨烯、碳纳米管等导电物质也可作为传递介质。相比于离子态 Z 型光催化体系,全固态 Z 型光催化体系的固体导电介质可有效降低副反应的发生概率,同时可实现光催化剂的回收。Z 型光催化体系对 PC I 和 PC II 的带隙有一定要求,其中 PC I 的 CB 和 VB 位置均需高于 PC II,而功函则小于 PC II。随着研究人员对 Z 型光催化体系的进一步了解,固态 Z 型光催化体系得到很大发展。PCN 拥有相对较高的导带价带位置,可作为 Z 型光催化体系中 PC I 组分,其组成的 Z 型光催化体系电荷转移机理与上述类似,是光催化领域中的研究热点。



注:A和D代表电子受体和给体

图3 (a)离子态、(b)全固态和(c)直接Z型光催化光生载流子分离机制

3 PCN基Z型光催化体系合成策略

Z型催化体系中两个光催化剂之间可形成表面,因此两半导体形态、暴露晶面、带隙结构、表面状态及界面性质对催化剂的高效合成至关重要。其中一个半导体应具有较高的CB和VB位置,且功函相对较小,利于形成Z型结构。对于PCN基Z型光催化体系,PCN通常作为还原型光催化剂,故另一半导体则需较强的氧化能力。随着对Z型光催化体系认识的深入,研究人员开发了各种条件温和、经济高效制备Z型光催化剂的方法。

3.1 水热法

水热法是制备高纯度和高结晶度纳米材料的高效方法之一,通过改变浓度、温度等条件可有效调节材料的物理化学性质,进而构造Z型光催化体系。Jiang等^[16]首先将PCN与碳纳米管(CNTs)超声混合均匀,然后加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 Na_2WO_4 水溶液并搅拌均匀后,通过水热法合成了PCN/CNT/ Bi_2WO_6 复合材料,透射电镜(TEM)显示该复合物中PCN和 Bi_2WO_6 均与CNT紧密连在一起,说明成功形成全固态Z型光催化剂。

3.2 光沉积法

光沉积是在光的照射下激发半导体产生光生电子和空穴,进而还原金属离子形成纳米粒子并沉积至半导体表面,该方法被常用来合成以金属纳米粒子作为电子传递介质的全固体光催化剂。光沉积法使用的先决条件要求半导体CB位置低于金属离子的还原电位,而VB位置则高于其氧化电位。Lu等^[17]利用光沉积法制备了PCN/Ag/ MoS_2 全固态光催化剂,她们以尿素焙烧得到的PCN纳米片为模板,与 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3CSNH_2 及 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均匀混合后于 220°C 水热处理,获得花瓣状PCN/ MoS_2 微球。随后,以该微球为基底和 AgNO_3 溶液均匀混合,并予以氙灯照射还原 Ag^+ 得到全固态PCN/Ag/ MoS_2 光催化剂。

3.3 浸渍法

浸渍法合成过程中,固体前驱体与溶液中的活性物质存在相互作用,并沉于固体表面,该方法常用于合成直接Z型光催化体系。例如,Dadigala等^[18]利用剥离的PCN纳米片与 V_2O_5 等摩尔混合至乙醇中,然后进行超声处理,最后进行焙烧得到PCN/ V_2O_5 直接Z型光催化剂。浸渍法可通过改变前驱体的用量或浸渍次数调控目标催化剂中各组分含量。

3.4 固态合成法

固态合成法常用来合成PCN基Z型光催化剂,该过程中升温速度、焙烧温度和时间均可影响所得样品的形貌、结晶度、界面性质以及相结构等物化性质。通常,前驱物质需经过均匀混合以避免金属氧化物等发生聚合现象。Li等^[19]直接通过热解三聚氰胺和硝酸铁的均匀混合物合成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PCN}$ 复合物。通过改变硝酸铁的用量,可

调节复合物的光催化效率。然而,此类合成方法中一些半导体可作为催化剂促进 PCN 前驱体的燃烧,造成 PCN 产率较低、结晶度差。

3.5 自组装法

自组装过程指独立组分可自发进行排列成有序结构以降低整个系统的自由能,是合成纳米复合材料的常用方法。如,当 N 掺杂 ZnO 纳米片加入至剥离的 PCN 的纳米片悬浮液中,ZnO 纳米片则自发覆盖在 PCN 纳米片上以降低表面自由能,从而形成具有核壳结构的 N 掺杂 ZnO/PCN 复合物^[20]。静电自组装是依据两组分间强相互作用高精度形成具有适宜形貌的完整界面结构,常被用来合成直接 Z 型光催化剂,其制备条件简单,能够有效合成尺寸均匀分布且形貌可控的催化剂。Xu 等^[21]将 Fe₂O₃ 粉末加入 pH 为 6 的 PCN 悬浮液中,利用正电性 Fe₂O₃ 和负电性 PCN 纳米片间强静电作用形成 Fe₂O₃/PCN 直接 Z 型光催化剂。

4 PCN 基 Z 型光催化体系在水分解和 CO₂ 还原领域的应用

因光能是取之不尽、用之不竭的清洁能源,而半导体光催化技术在应对日益严重的环境污染和能源短缺问题具有巨大潜力,因此受到广泛关注。目前为止,研究人员开发了各种半导体材料用于光催化合成各类清洁燃料。因较强的氧化还原能力、氧化和还原活性位点的空间分离及光生载流子分离和传递等特点,Z 型异质结构在不同光催化应用领域表现出较好的光催化性能。基于篇幅限制,本部分将着重介绍 PCN 基 Z 型光催化体系在分解水和 CO₂ 还原领域的应用。

4.1 光催化分解水

氢是一种高能量密度、以存储的清洁能源,目前氢主要通过煤、天然气等传统化石燃料重整获得,这必然会加剧能源枯竭和环境污染问题^[22]。太阳能因清洁、无污染等特性,必然在未来解决能源和环境问题中占据重要位置。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 教授报道 TiO₂ 光电极分解水以来,利用光、水和半导体通过光催化分解水制备氢气得到广泛的关注,而这一过程实现了将太阳能向化学能的有效转换^[23]。光催化分解水的效率很大程度上取决于半导体的选择,其导带价带位置决定半导体的氧化还原能力,进而直接影响光催化分解水效

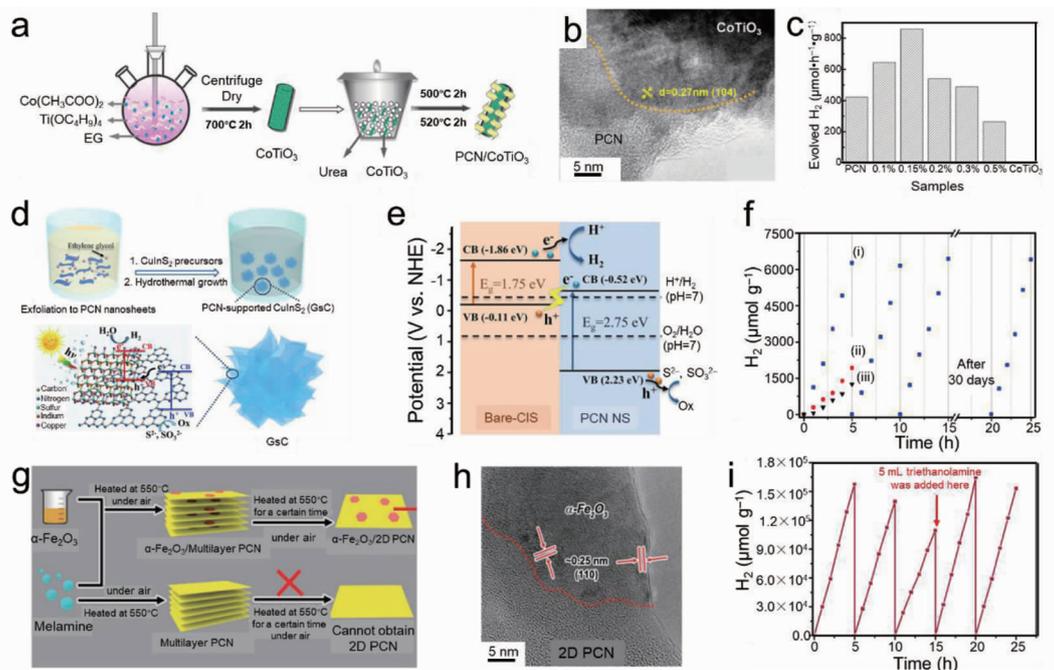
率。PCN 因其适宜的导带价带位置,且具有电子结构易调节性,被广泛用于光催化分解水研究。

因热力学和动力学上的局限性,光催化全分解水面临巨大挑战。通常情况下,产氧过程复杂且活化困难,是限制光催化全分解水效率的主要原因之一^[24]。因此,光催化全分解水体系要求半导体光催化剂应具有适宜的能带结构以实现较强的氧化还原能力和较高的光生载流子分离效率。在这方面,PCN 基 Z 型光催化体系表现出较优异的性能,该过程中分解水产氢和产氧反应分别发生在 PC I 导带和 PC II 价带位置,故反应所需能量较总反应能量小很多。PCN 与 CoTiO₃ 的杂化物是一类典型的 Z 型光催化剂。在这方面,Ye 等将尿素与 CoTiO₃ 均匀混合后通过原位焙烧合成了 CoTiO₃/PCN 直接 Z 型全固体光催化体系(图 4a)。图 4b 为该催化剂的高分辨透射电镜(HRTEM)照片,清晰揭示二维片状 PCN 覆盖在较好结晶度的 CoTiO₃ 表面。其中 0.27nm 的晶格间距对应 CoTiO₃ 的(104)晶面,说明该晶面与 PCN 紧密相连,从而利于形成 Z 型异质结构。光催化产氢实验结果显示 CoTiO₃ 含量为 0.15% 的复合光催化剂最大产氢量约为 858 μmol · h⁻¹ · g⁻¹,远高于纯 PCN 的 422 μmol · h⁻¹ · g⁻¹,而纯 CoTiO₃ 无明显产氢活性(图 4c)。荧光光谱及电子顺磁共振结果均证实光生电子和空穴的转移机制为直接 Z 型方式^[25]。另一项研究中,Li 等^[26]以 PCN 纳米片为基底,利用水热法原位将 CuInS₂ 沉积于 PCN 纳米片表面(图 4d)形成复合物(GsC),相应 HRTEM 照片显示 CuInS₂(CIS)和 PCN 间界面紧密相连。根据纯 CIS 和 PCN 的能带位置分析可知,两者之间形成错列的能带排列,CIS 的 VB 可接受 PCN 的 CB 上的光生电子,形成 Z 型体系结构(图 4e)。光催化结果显示,GsC 连续 15h 的产氢结果无明显失活现象,其平均产氢速率为 1290 μmol · h⁻¹ · g⁻¹,远高于纯 CIS 和 PCN(图 4f)。

不同于以 PCN 为基底原位生长金属基半导体材料,She 等^[27]以 α-Fe₂O₃ 为基底和催化剂原位制备超薄 PCN 纳米片,从而形成由 α-Fe₂O₃ 和 PCN 纳米片组成的全固态直接 Z 型结构(α-Fe₂O₃/2D PCN)(图 4g),HRTEM 照片能清晰展现出 α-Fe₂O₃ 和 PCN 间的界面,成功形成异质结构(图 4h)。光

催化结果显示,经优化的光催化剂的产氢活性达 $31400 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与多层 PCN 的复合物。此外,该催化剂前两循环的产氢活性比

较稳定,而第三圈后因三乙醇胺的消耗导致催化活性的快速下降;添加额外三乙醇胺则可恢复初始活性,说明该催化剂具有较优的稳定性(图 4i)。



注:(a)PCN/CoTiO₃的合成示意图;(b)PCN/CoTiO₃的HRTEM图片;(c)不同催化剂的光催化产氢活性;(d)GsC合成示意图;(e)GsC的能带结构;(f)不同催化剂的光催化产氢活性:(i)GsC,(ii)PCN nanosheets,(iii)纯CIS;(g) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /2D PCN杂化物的合成方法;(h) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /2D PCN的HRTEM图片;(i) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /2D PCN(3.8%)光催化产氢稳定性。(a~c:文献^[25];d~f:文献^[26];g~i:文献^[27])

图4 光催化产氢机制

4.2 光催化二氧化碳还原

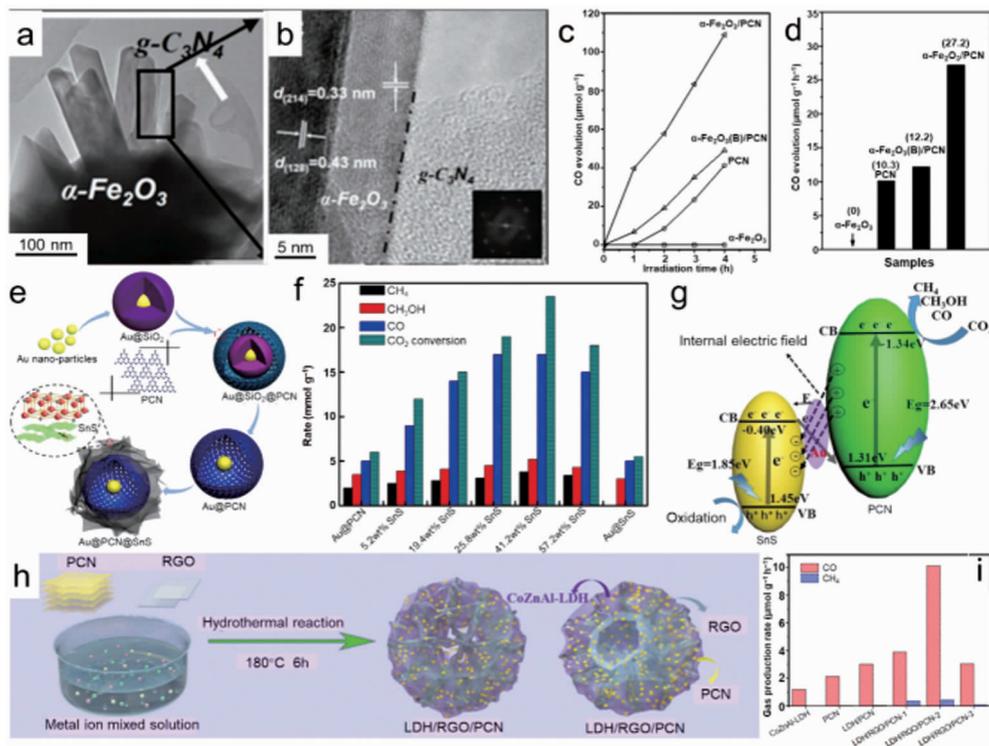
利用优化的光催化剂实现 CO₂ 的高效光还原是能够在减少 CO₂ 排放的同时合成高附加值产品的有效手段^[28]。光催化 CO₂ 还原包括 3 个主要步骤:1) 光生电子-空穴对的产生;2) 光生电子和空穴的分离及转移;3) CO₂ 在光催化剂表面的光催化转化反应。因此,高效光催化剂的设计应满足以下条件:1) 具有适宜的导带位置以提供足够的还原电势;2) 半导体表面易于分离和转移的光生电子;3) 活性位点对反应物的吸附和产物的脱附;4) 价带空穴的消耗。过去十几年,研究人员投入了大量精力去开发高效 CO₂ 还原光催化剂。其中,PCN 基 Z 型结构光催化剂因其适宜的电子结构和物化性质受到广泛关注。

Jiang 等^[29] 合成了由海胆状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 PCN 纳米片组成的直接型全固态 Z 型光催化体系。低倍率的 TEM 证明了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 PCN 纳米片的成

功复合 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PCN) (图 5a), 而 HRTEM 则能清晰看到两相的界面, 其中 0.33 和 0.43 nm 的晶格间距分别对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (214) 和 (128) 晶面 (图 5b)。光催化 CO₂ 还原实验在室温条件下进行, 产物中 CO 是唯一含 C 产品。图 5c 为 CO 合成得到动力学曲线, 表明随着光照时间的延长 CO 的产率得以提高。整体 CO 产出速率结果表明, 在无任何助催化剂和牺牲试剂的条件下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PCN CO₂ 光转化为 CO 的速率为 $27.2 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯 PCN 的 2.2 倍之多, 而纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为光催化剂时未检测出 CO 产物 (图 5d)。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的引入一方面可提供更多活性位点促进 CO₂ 的吸附, 另一方面可增强复合物的光吸收能力。它与 PCN 之间有匹配的能带结构, 且界面间可直接形成内部电场, 结合电子顺磁共振结果, 证明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PCN 杂化物为 Z 型结构机制, 既能促进光生电子和空穴的分离效率, 也能提升光生电子的还原能力。因

此,复合物表现出更优的光催化 CO_2 还原性能^[29]。Liang 等^[30]首先利用模板法合成了具有核壳结构的 $\text{Au}@ \text{PCN}$,以此为模板再沉积 SnS ,形成具有核壳结构的 $\text{Au}@ \text{PCN}/\text{SnS}$ 全固态 Z 型光催化剂(图 5e),该光催化剂表现出较好的稳定性和高的比表面积。图 5f 总结了不同催化剂的 CO_2 光还原活性,表明此催化体系中 CO 、 CH_3OH 和 CH_4 是主要产物。相较于 $\text{Au}@ \text{SnS}$ 和 $\text{Au}@ \text{PCN}$,优化的 $\text{Au}@ \text{PCN}/\text{SnS}$ (SnS 含量为 41.5%)拥有最高的 CH_4 ($3.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)、 CH_3OH ($5.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$) 和 CO ($17.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$) 产量,而 CH_3OH 和 CH_4 的产生说明光催化过程涉及多电子过程。研究表明,在光照条件下, SnS 导带中产生的光生电子经 Au 转移至 PCN 的价带中,并与其光生空穴复合;同时,拥有强还原能力的 PCN 导带中的光生电子参与 CO_2 的还原,而 SnS 中的光生空穴则参与 H_2O 的氧化并提供 CO_2 还原所需 H^+ (图 5g)^[30]。

除金属单质外,还原氧化石墨烯(RGO)也是具有前景的电子传递媒介。Yang 等^[31]利用简单的水热法合成了 $\text{CoZnAl-LDH}/\text{RGO}/\text{PCN}$ 三元复合 Z 型光催化剂(图 5h),其海胆状结构表面和内空腔利于增强该材料的光吸收性能, PCN 纳米片均匀分布在 CoZnAl-LDH 表面,形成丰富的界面,有利于促进光生载流子的分离和活性位点的暴露。光催化结果显示,优化的 $\text{CoZnAl-LDH}/\text{RGO}/\text{PCN}$ 的平均光催化 CO 产量达 $10.11 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5i),分别是 $\text{CoZnAl-LDH}/\text{PCN}$ 和 CoZnAl-LDH 的 3.4 和 8.5 倍,而 CO 选择性超过 96%。光照下, CoZnAl-LDH 和 PCN 均能被激发产生光生电子和空穴。通过 RGO, CoZnAl-LDH 导带内电子和 PCN 价带内空穴复合,分别造成 PCN 内导带电子和 CoZnAl-LDH 价带空穴聚积,从而提升催化剂的氧化还原能力^[31]。



注:(a)和(b)分别是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PCN}$ 的 TEM 和 HRTEM 图片;(c)光催化 CO 产量随时间的变化;(d) PCN 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PCN}$ 的平均 CO 产率;(e)核壳结构的 $\text{Au}@ \text{PCN}/\text{SnS}$ 全固态 Z 型光催化剂的合成示意图;(f)不同催化剂 4 h 内碳氢化合物的产出速率;(g)能带结构和光生载流子转移示意图;(h) $\text{CoZnAl-LDH}/\text{RGO}/\text{PCN}$ 三元复合 Z 型光催化剂的合成示意图;(i)不同催化剂 CO 和 CH_4 的平均产出速率。(a~d:文献^[29];e~g:文献^[30];g~i:文献^[31])

图 5 光催化 CO_2 还原

5 总结和展望

过去几年,研究人员投入了大量精力构建高效 PCN 基光催化剂。其中,PCN 基 Z 型光催化体系因其高光生电子-空穴分离效率和优异的氧化还原能力备受青睐,表现出高效 CO₂ 光还原性能,因此具有较大的应用前景。本文着重总结了 Z 型光催化体系的反应机制及其构筑策略,以及其在光催化分解水和 CO₂ 还原领域的应用。尽管研究人员在 PCN 基 Z 型光催化体系的构建已取得重大进展,目前仍存在一些挑战和障碍限制该领域的发展。

1) 开发高效合成 PCN 基 Z 型光催化体系策略。一方面,现有合成 PCN 基 Z 型光催化剂的方法依然存在不能精确调控组分之间界面性质的问题;另一方面,Z 型光催化剂的规模化制备是限制催化剂实际应用的另一关键要素。因此,开发一种高效、可规模化生产的制备方法至关重要。

2) 机理研究仍处于萌芽阶段。考虑到光催化分解水和 CO₂ 还原过程发生在催化剂表面,应该着重研究 Z 型光催化剂的表面结构性质和电荷状态,它们决定了 CO₂、H₂O 及反应中间体吸脱附性质。值得注意的是,实际反应条件下精确的理论模拟对更好的研究光催化路径至关重要。此外,实验和理论模拟的结合是研究构效关系的重要手段,同时也利于光催化剂的构建。

3) 原位表征技术的开发。非原位表征不能有效反应反应物在催化剂表面的动态变化,而原位技术可直观的观测反应物和中间产物在催化剂表面的动态演变、催化剂表面结构和电子结构的变化。比如原位 X-ray 吸收光谱、原位 X-ray 光电子能谱、原位红外吸收光谱等均能够很好地揭示催化剂表面的相关中间产物,从而利于设计兼具高性能和高稳定性的光催化剂并揭示构效关系。

4) 抑制竞争反应,提高选择性。相较于光催化 CO₂ 还原,光催化产氢反应从热力学和动力学角度均易进行。在这方面,提高 CO₂ 还原性的关键在于保持活性位点附近的质子浓度的平衡状态,且扩散至催化剂表面的速率小于 CO₂ 还原的速率。此外,环境中的 CO₂ 浓度较低,因此开发低浓度下光催化 CO₂ 还原体系至关重要。

利益冲突:所有作者均申明不存在利益冲突。

参考文献:

[1] Hu H, Wang Z, Cao L, et al. Metal-organic frameworks

embedded in a liposome facilitate overall photocatalytic water splitting [J]. *Nat Chem*, 2021, 13: 358-366. DOI: 10. 1038/s41557-020-00635-5.

[2] Wang Z, Hu X, Liu Z, et al. Recent developments in polymeric carbon nitride-derived photocatalysts and electrocatalysts for nitrogen fixation [J]. *ACS Catal*, 2019, 9 (11): 10260-10278. DOI: 10. 1021/acscatal. 9b03015.

[3] Wang C, Zhang H, Luo W, et al. Ultrathin crystalline covalent-triazine-framework nanosheets with electron donor groups for synergistically enhanced photocatalytic water splitting [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60 (48): 25381-25390. DOI: 10. 1002/anie. 202109851.

[4] Wagner A, Sahm CD, Reisner E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Nat Catal*, 2020, 3: 775-786. DOI: 10. 1038/s41929-020-00512-x.

[5] Lin S, Huang H, Ma T, et al. Photocatalytic oxygen evolution from water splitting [J]. *Adv Sci*, 2021, 8(1): 2002458. DOI: 10. 1002/advs. 202002458.

[6] Yanagida S, Kabumoto A, Mizumoto K, et al. Poly(p-phenylene)-catalysed photoreduction of water to hydrogen [J]. *J. Chem Soc Chem Commun*, 1985 (8): 474-475. DOI: 10. 1039/C39850000474.

[7] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76-80. DOI: 10. 1038/nmat2317.

[8] Wang Z, Jin B, Hu X, et al. Boosting faradaic reactions of metal oxides on polymeric carbon nitride/PANI hybrid [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 487-494. DOI: 10. 1016/j. ensm. 2019. 09. 034.

[9] Kumar A, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, et al. C-, N-Vacancy defect engineered polymeric carbon nitride towards photocatalysis: viewpoints and challenges [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 111-153. DOI: 10. 1039/D0TA08384D.

[10] Tian B, Wu Y, Lu G. Metal-free plasmonic boron phosphide/graphitic carbon nitride with core-shell structure photocatalysts for overall water splitting [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, 280: 119410.

[11] Zhao D, Wang Y, Dong CL, et al. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting [J]. *Nat Energy*, 2021, 6: 388-397. DOI: 10. 1038/s41560-021-00795-9.

[12] Zhang W, Mohamed AR, Ong WJ. Z-Scheme photocatalytic systems for carbon dioxide reduction: where are we

- now [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59 (51): 22894-22915.
- [13] Wang Z, Luo Y, Hisatomi T, et al. Sequential cocatalyst decoration on BaTaO₂N towards highly-active Z-scheme water splitting [J]. *Nat. Commun*, 2021, 12:1005.
- [14] Chandran RB, Breen S, Shao Y, et al. Evaluating particle-suspension reactor designs for Z-scheme solar water splitting via transport and kinetic modeling [J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11 (1): 115-135. DOI: 10. 1039/C7EE01360D.
- [15] Li B, Wang W, Zhao J, et al. All-solid-state direct Z-scheme NiTiO₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S heterostructures for photocatalytic hydrogen evolution with visible light [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9 (16): 10270-10276. DOI: 10. 1039/D1TA01220G.
- [16] Jiang D, Ma W, Xiao P, et al. Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon nanotube/Bi₂WO₆ ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 512:693-700.
- [17] Lu D, Wang H, Zhao X, et al. Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/MoS₂ ternary photocatalysts for organic pollutant degradation and production of hydrogen [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(2):1436-1445.
- [18] Dadigala R, Bandi R, Gangapuram B R, et al. Fabrication of novel 1D/2D V₂O₅/g-C₃N₄ composites as Z-scheme photocatalysts for CR degradation and Cr(VI) reduction under sunlight irradiation [J]. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(1):102822.
- [19] Li YP, Li FT, Wang XJ, et al. Z-scheme electronic transfer of quantum-sized α -Fe₂O₃ modified g-C₃N₄ hybrids for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(47):28327-28336.
- [20] Kumar S, Baruah A, Tonda S, et al. Cost-effective and eco-friendly synthesis of novel and stable N-doped ZnO/g-C₃N₄ core-shell nanoplates with excellent visible-light responsive photocatalysis [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4830-4842.
- [21] Xu Q, Zhu B, Jiang C, et al. Constructing 2D/2D Fe₂O₃/g-C₃N₄ direct Z-scheme photocatalysts with enhanced H₂ generation performance [J]. *Solar RRL*, 2018, 2 (3): 1800006.
- [22] Li Z, Huang W, Liu J, et al. Embedding CdS@ Au into ultrathin Ti₃-xC₂Ty to build dual Schottky barriers for photocatalytic H₂ Production [J]. *ACS Catal*, 2021, 11 (14):8510-8520. DOI:10. 1021/acscatal. 1c02018.
- [23] Wang Z, Li C, Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(7):2109-2125.
- [24] Lin S, Huang H, Ma T, et al. Photocatalytic oxygen evolution from water splitting [J]. *Adv Sci*, 2021, 8(1): 2002458. DOI:10. 1002/advs. 202002458.
- [25] Ye R, Fang H, Zheng YZ, et al. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts with enhanced H₂ evolution: Z-scheme photocatalytic mechanism insight [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(22):13879-13889. DOI: 10. 1021/acscami. 6b01850.
- [26] Li X, Xie K, Song L, et al. Enhanced photocarrier separation in hierarchical graphitic-C₃N₄-supported CuInS₂ for noble-metal-free Z-scheme photocatalytic water splitting [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(29): 24577-24583. DOI:10. 1021/acscami. 7b06030.
- [27] She X, Wu J, Xu H, et al. High efficiency photocatalytic water splitting using 2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-scheme catalysts [J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(17): 1700025. DOI:10. 1002/aenm. 201700025.
- [28] Stolarczyk JK, Bhattacharyya S, Polavarapu L, et al. Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures [J]. *ACS Catal*, 2018, 8(4): 3602-3635. DOI: 10. 1021/acscatal. 8b00791.
- [29] Jiang Z, Wan W, Li H, et al. A hierarchical Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Adv Mater*, 2018, 30 (10): 1706108. DOI:10. 1002/adma. 201706108.
- [30] Liang M, Borjigin T, Zhang Y, et al. Z-scheme Au@ Void@ g-C₃N₄/SnS yolk-shell heterostructures for superior photocatalytic CO₂ reduction under visible light [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(40):34123-34131. DOI:10. 1021/acscami. 8b09455.
- [31] Yang Y, Wu J, Xiao T, et al. Urchin-like hierarchical CoZnAl-LDH/RGO/g-C₃N₄ hybrid as a Z-scheme photocatalyst for efficient and selective CO₂ reduction [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 255: 117771. DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2019. 117771.

(收稿日期 2021-09-03)

(本文编辑:石俊强)