

特约专栏

# 基于半导体和纳米金属的高效人工 光合成材料体系构建与应用

王德法<sup>1</sup>, 刘乐全<sup>1</sup>, 欧阳述昕<sup>1</sup>, 叶金花<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

(2. 日本国立物质材料研究机构, 日本 茨城县 筑波市, 305-0047)

**摘要:** 通过人工光合成技术把二氧化碳转换成碳氢化合物燃料, 是人类梦寐以求的一种太阳能化学转化和利用的理想技术, 近年来受到科学界和工业界越来越广泛的关注。从以下3个技术途径综述了近年来基于半导体和纳米金属的宽光谱响应高效人工光合成材料体系的构建与应用: ①从人工光合成热力学条件出发, 基于半导体能带工程设计制备新型高效人工光合成材料; ②利用纳米贵金属表面等离子共振效应, 设计和制备基于纳米金属的宽广谱响应人工光合成体系, 可以有效拓展其光吸收范围至近红外区; ③利用VIII过渡族金属光热效应, 设计与制备基于VIII族金属纳米粒子的全光谱响应人工光合成体系, 可以有效拓展光吸收范围至红外区, 使人工光合成体系具有全光谱响应。特别关注在上述人工光合成材料体系中非极性CO<sub>2</sub>分子活化、表/界面现象及光化学反应微观机制, 为开发高效人工光合成材料体系提供理论和实验依据。

**关键词:** 综述; 人工光合成; 半导体; 能带工程; 纳米金属; 等离子体共振效应; 光热效应

**中图分类号:** O644 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0001-06

## Construction and Application of Efficient Artificial Photosynthetic Material Systems Based on Semiconductors and Nanometals

WANG Defa<sup>1</sup>, LIU Lequan<sup>1</sup>, OUYANG Shuxin<sup>1</sup>, YE Jinhua<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. National Institute for Materials Science (NIMS), Ibaraki Tsukuba, 305-0047, Japan)

**Abstract:** Photoreduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels using artificial photosynthesis is an ideal technology of solar-to-chemical energy conversion, which has been attracting more and more attention from both the academia and industry. In the review article, we report on the progress in the construction and application of new-type of wide-spectrum-responsive highly efficient artificial photosynthetic materials based on semiconductors and nanometals according to the following three routes: ① Design and synthesis of new semiconductor-based artificial photosynthetic materials on the basis of energy band engineering, i. e., with the guidance of energy band theory, the materials thus developed should be satisfied with the requirements of thermodynamics of artificial photosynthesis while being able to absorb as much as possible the solar energy; ② design and synthesis of nanometal-based artificial photosynthetic materials with wide-spectrum-response to the near infrared range on the basis of local surface plasmonic resonance (LSPR) effect of noble metals; ③ design and synthesis of whole-spectrum-responsive artificial photosynthetic materials system on the basis of photothermal effect from group VIII metal nanoparticles. Particular attention has been paid to the activation of nonpolar CO<sub>2</sub> molecules, photophysical and photochemical phenomena on the surface/interface, and the elucidation of mechanisms relating to the artificial photosynthetic process. We expect that this review will provide useful theoretical guidelines for developing highly efficient artificial photosynthetic materials system.

**Key words:** review; artificial photosynthesis; semiconductor; energy band engineering; nanometals; plasma resonance effect; photothermal effect

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家重点基础研究计划“973”项目(2014CB239300)

第一作者: 王德法, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 叶金花, 女, 1963年生, 教授, 博士生导师,

Email: yejinhua@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.01

## 1 前言

模拟自然界绿色植物光合作用的人工光合成技术, 能够仅使用成本低廉且储量十分丰富的水和CO<sub>2</sub>作为原材料

就可以制造出储存方便、使用技术成熟、应用领域广泛、需求量巨大的碳氢化合物燃料,因此,这是一种能够“变废为宝”的太阳能化学转换绿色技术,是未来太阳能转换和利用的一个重要发展方向。近年来,美国、日本、欧盟、中国等把人工光合成技术列入到国家能源战略发展计划,投入越来越多的研究力量进行科学探索<sup>[1-4]</sup>。

众所周知,自然界中绿色植物由于仅能吸收和利用太阳光谱中波长在 450 nm 附近和 650 nm 附近的人射光子(低于 1.5% 的太阳能),尽管其光子转化效率高达 90% 以上<sup>[5]</sup>,光合作用的总太阳能转换效率通常不超过 1%<sup>[6]</sup>。对于人工光合成而言,如果有效拓宽捕光材料对太阳光谱的吸收范围、同时提高光子转化效率,将大幅度提高人工光合成对于太阳能的利用率。例如,假设一种材料可吸收波长至 600 nm 的人射光子并且完全转换,则理论上最高能够利用 16% 的太阳能。显而易见,捕光材料对太阳光谱的吸收范围和光子转化效率是决定能否利用人工光合成技术将 CO<sub>2</sub> 高效转换为碳氢化合物能源的首要条件。

利用人工光合成技术把 CO<sub>2</sub> 转换为碳氢化合物燃料的研究最早可以追溯到 20 世纪 70 年代:1978 年,以色列魏茨曼科学研究所 Halman 采用 p-GaP 光电极在水溶液中首次将 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>3</sub>OH<sup>[7]</sup>;1979 年,日本东京大学 Inoue 和 Fujishima 等进一步解析了利用 TiO<sub>2</sub> 光电催化还原 CO<sub>2</sub> 的热力学机理<sup>[8]</sup>。这一系列重要的研究发现开辟了一个全新的利用人工光合成进行 CO<sub>2</sub> 化学转换的研究领域。

近年来,作者所在研究团队以大幅度提高太阳能化学转化效率为目标,在人工光合成领域开展了系统深入的研究工作。本文择要综述了基于半导体和纳米金属的宽光谱响应高效人工光合成材料体系构建与应用。

## 2 基于半导体能带工程构筑具有可见光响应的高效人工光合成材料体系

半导体材料的能带间隙决定了其吸收利用太阳光谱的范围,例如,带隙为 2.0 eV 的半导体材料,可以吸收波长小于(等于)600 nm 的可见光。可见,半导体材料可利用太阳光谱的范围往往要远大于绿色植物<sup>[9]</sup>,开发全新的具有可见光活性的半导体材料对于人工光合成技术的发展和运用显得尤为必要,是近 10 多年来光催化研究领域的热点<sup>[9-19]</sup>。

基于有序介孔 TiO<sub>2</sub> 空间限域效应下的人工光合成。有序介孔材料由于其特殊的有序空间结构限域效应,使其在气相催化反应中具备更加突出的优势。作者课题组通过可控的溶胶-凝胶法合成有序介孔 TiO<sub>2</sub>, 尝试将其应用于气

相 CO<sub>2</sub> 光还原反应。实验结果表明,有序介孔结构空间限域下的 CO<sub>2</sub> 光还原相比于普通的 CO<sub>2</sub> 光还原过程,主要有 3 点优势:①反应活性位点不只存在于材料的外表面,也存在于其孔道结构内,因而吸附 CO<sub>2</sub> 的总量增加;②有序介孔孔道中 CO<sub>2</sub> 气体分子以 Knudsen 模型进行扩散,可以实现高效的流动和更加高频地与孔壁碰撞,从而提高反应几率;③有序介孔结构对于光激发电子-空穴对的分离也起到了改善作用。光化学转化 CO<sub>2</sub> 的性能测试结果显示,在有序介孔结构的空间限域效应下,有序介孔 TiO<sub>2</sub> 产出 CH<sub>4</sub> 的速率较商用 TiO<sub>2</sub> (P25) 和无序介孔 TiO<sub>2</sub> 分别提高了 71 倍和 53 倍,且具备更好的催化稳定性<sup>[20]</sup>。

基于 Co 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 能带调控及其可见光催化二氧化碳还原。采用可控的溶胶凝胶法原位合成有序介孔的钴掺杂二氧化钛,通过改变 Co/Ti 摩尔比来调节二氧化钛的能带结构(见图 1),从而改善其在可见光下光催化二氧化碳还原性能。当 Co/Ti 摩尔比小于 0.05 时,主要得到的是 Co 掺杂的二氧化钛。相比于纯的二氧化钛,掺杂 Co 后显示出可见光活性,且在一定范围内,随着 Co 的增加,催化活性增加,主要产物是甲烷、CO 和氧气。当 Co/Ti 摩尔比超过 0.1 后,由于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的出现,CO 的产率显著下降,而甲烷的产率上升。意味着不同 Co 掺杂量的催化剂对于产物的选择性不一样<sup>[21]</sup>。

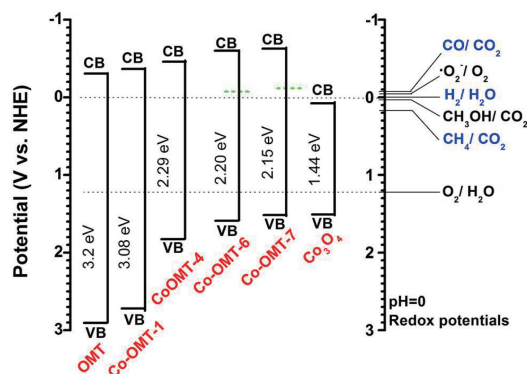


图 1 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的导带和价带电势调控<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Modulation of the conduction band edge and valence band edge of Co-doped TiO<sub>2</sub> <sup>[21]</sup>

Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 有孔 p-n 纳米异质结应用于光化学 CO<sub>2</sub> 转化。从提高光生载流子数量、传导效率、表面分离及利用能力 3 方面入手设计高效人工光合成材料:①利用能带工程设计 II 型异质结结构,采用对可见光区强吸收的 p 型 Cu<sub>2</sub>O 半导体与紫外光照射下高活性 n 型 TiO<sub>2</sub> 半导体复合,获得充分的太阳光捕获能力;②通过纳米粒子构造缩短激发载流子由体相转移到表面的距离;③利用纳米异质结结构提高光生载流子的分离及孔道结构增强 CO<sub>2</sub>

吸附提升光生载流子利用能力。因而,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  有孔 p-n 纳米异质结材料具有高效的光化学  $\text{CO}_2$  转化活性。如图 2 所示, 相比纯相的  $\text{TiO}_2$ 、贵金属 Pt 负载的  $\text{TiO}_2$ 、n-n 纳米异质结结构的  $\text{TiO}_2$  (P25),  $\text{CO}_2$  光还原产生  $\text{CH}_4$  的活性分别提升了 12, 9, 8 倍<sup>[22]</sup>。

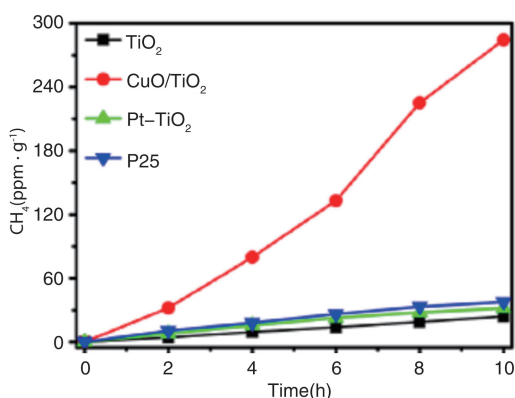


图2 紫外-可见光照射下  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  和 P25 光催化还原产生  $\text{CH}_4$  的活性对比<sup>[22]</sup>

Fig. 2  $\text{CH}_4$  evolution over  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , and P25 under UV-Vis irradiation<sup>[22]</sup>

### 3 利用纳米贵金属等离子共振效应开发宽广谱响应人工光合成材料体系

根据太阳能化学转换  $\text{CO}_2$  为碳氢化合物燃料的热力学条件, 单纯通过半导体能带工程窄化带隙的方法来提高人工光合成效率的途径受到局限, 这是因为: 无论是通过降低导带电势还是提升价带电势位的途径窄化带隙增加光的吸收, 其后果必然导致氧化还原能力的下降。考虑到可见光以及红外光占几乎 95% 的太阳光能量, 开发新型高效的具有更宽光谱相应的光催化材料就显得尤为必要。

近些年兴起的以贵金属 (Au, Ag, Cu) 光吸收为驱动力的光催化为解决宽带隙半导体 ( $E_g > 3.0 \text{ eV}$ ) 在可见光区域的响应问题提供了一个崭新的思路: Au, Ag, Cu 等金属纳米颗粒在吸收可见光后, 通过“热电子”注入或者局域电磁场的方式“敏化”宽带隙半导体材料可以达到可见光响应<sup>[23-26]</sup>。

在 Kamat 课题组发现引入金纳米颗粒可以有效增强  $\text{TiO}_2$  膜光电响应的早期工作之后<sup>[27]</sup>, 国内外研究人员已在金属类型拓展、纳米形貌调控、金属/半导体复合材料开发以及光催化反应等方面取得了诸多进展<sup>[28-35]</sup>。本项目申请者近年来在该方向上也开展了大量细致的工作, 包括: Au 形貌的调控、敏化机理、高效金属/半导体复合材料的设计和开发<sup>[36-39]</sup>。需要指出的是: 虽然通过对金属形貌的调控部分实现了复合材料对较长波段可见

光谱范围内的响应, 但是可见光下的光催化效率还较低<sup>[40-43]</sup>; 同时对金属敏化半导体的光电化学反应历程缺乏深入理解。例如: 目前对拓宽可见光谱响应的研究主要集中在 Au 纳米棒长径比的调控上, 更高效敏化金属纳米结构的研究还非常有限<sup>[36, 44-46]</sup>。

本研究团队在前期的研究中发现, Au 纳米笼表面等离子体效应 (SPR) 在局部形成的电磁场强度是入射光场强的 1400 多倍 (见图 3)<sup>[44]</sup>。基于这方面的理解和认识, 作者所在课题组近日将具有 SPR 效应的 Au 与具有热催化活性的 Ru 组合到一起, 首次实现了可见光下 Au 的 SPR 增强的二氧化碳甲烷重整反应<sup>[47]</sup>。研究发现, Au 的局域电磁场对  $\text{CO}_2$  分子的活化起到了关键作用。在我们最新的研究中发现少数碳层包裹的 Fe 可以有效地将光吸收和催化过程进行耦合, 显著提升了  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  还原的效率以及对 CO 的选择性<sup>[48]</sup>。这些发现为  $\text{CO}_2$  的活化提供了一种崭新的途径和方式。

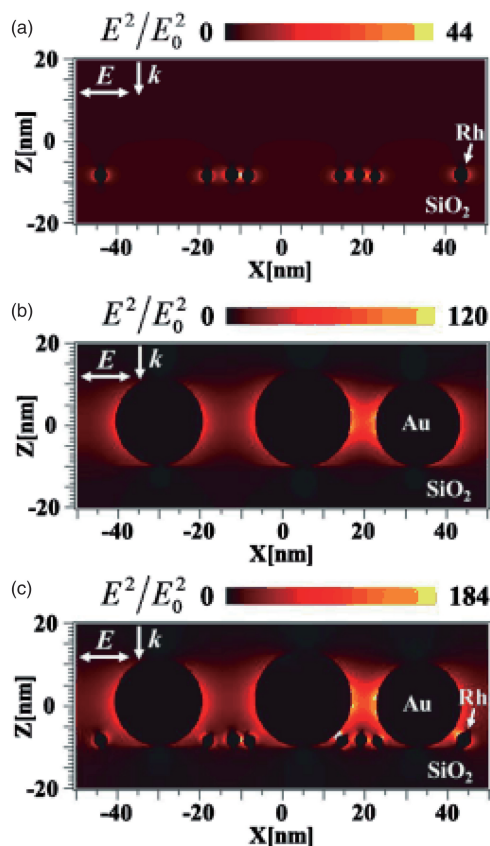


图3 利用 FDTD 法对金属电磁场进行模拟: (a) Rh/SBA-15, (b) Au/SBA-15, 和 (c) Rh-Au/SBA-15<sup>[36]</sup>

Fig. 3 Cross-sectional views of the electromagnetic field distribution and enhancement simulated with FDTD method (the color scale bar shows the electric field enhancement): (a) Rh/SBA-15, (b) Au/SBA-15, and (c) Rh-Au/SBA-15<sup>[36]</sup>



## 4 利用VIII族金属纳米粒子光致热效应构建全光谱响应的人工光合成体系

以水为氢源的光催化  $\text{CO}_2$  转化是一个强吸热反应, 热力学上需要非常高的活化能(反应势垒);  $\text{CO}_2$  是非极性分子, 分子内部电荷的空间分布均匀, 导致其活化加氢反应尤为困难。同时,  $\text{CO}_2$  还原加氢过程是一个多电子/质子耦合过程, 有别于单纯电子转移反应, 这在动力学上也受到非常大的限制。因此, 基于半导体材料的  $\text{CO}_2$  光还原仍然面临活性低、反应可持续性差等问题。作者所在课题组近年来研究发现: 基于 SPR 以及带间跃迁, VIII族过渡金属纳米粒子显示出对太阳光谱的近乎全谱吸收, 本身同时可被光快速加热至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  及以上, 从而诱导以  $\text{H}_2$  为氢源的  $\text{CO}_2$  还原反应, 这为其高效的光热应用奠定了基础。VIII族金属如 Ru, Rh, Ni 等的纳米粒子具有高的转化率及选择性; 同时, VIII族金属纳米粒子对氢气具有强烈的活化解离作用, 活化所得到的 H 原子为  $\text{CO}_2$  还原提供了极强的还原剂。这两大优势为 VIII族过渡金属纳米粒子光热  $\text{CO}_2$  转化产生有机燃料奠定了基础。研究结果表明, 在活化氧化铝载体上担载的 VIII族金属纳米粒子在  $\text{H}_2$  存在条件下可实现高效的光热  $\text{CO}_2$  转化, 而且其转化产物具有极高的选择性。如图 4b 所示, 利用  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  光热催化还原  $\text{CO}_2$  其转化速率比当前无论是  $\text{H}_2$  还是  $\text{H}_2\text{O}$  为氢源的  $\text{CO}_2$  光还原反应生成  $\text{CH}_4$  的速率高出 7 个数量级<sup>[49]</sup>。

从太阳光全光谱利用的角度设计材料, 在 VIII族金属纳米粒子的基础上发展 VIII族金属合金纳米粒子值得探索。通过合金化有效减少贵金属用量, 降低催化剂成本; 与此同时, 进一步探索通过改变合金纳米粒子的成分、结构、形貌等, 改善其与基体之间的负载效果(界面匹配、均匀分散、稳定固着), 提高使用寿命。更为重要的是, 通过上述合金化手段, 调控光热效应的能量转移和活化机理, 使  $\text{CO}_2$  活化转化具有可选择性, 为实现包括  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  在内的多种类有机碳氢燃料的可控制备开辟新的途径。本研究团队制备了  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  同轴纳米管阵列, 而后在其上负载 Au-Cu 合金助催化剂并采用水合肼调控反应环境, 成功实现将  $\text{CO}_2$  光还原为  $\text{CH}_4$  及多碳烷烃并获得持续、稳定的活性<sup>[50]</sup>。

## 5 光热催化剂与助催化剂耦合调控

在传统的光催化  $\text{CO}_2$  还原反应中, 产物选择性的调控也是一大难题。既然金属纳米粒子光照下足以促发热催化反应, 设计负载常用的 Pt 以外的助催化剂以实现产

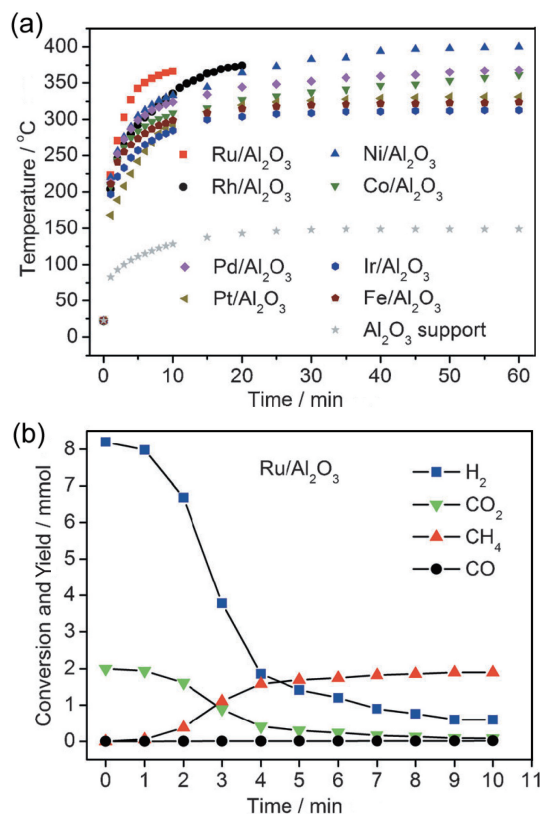


图 4 各种 VIII 族金属纳米粒子负载于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体后光照下升温曲线(a),  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  光热催化  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  产生  $\text{CH}_4$  的活性(b)<sup>[49]</sup>

Fig. 4 Temperature ramp curves of different VIII-group metal nanoparticles loaded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples under light irradiation (a) and activity of photothermal catalytic conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  into  $\text{CH}_4$  over  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)<sup>[49]</sup>

物的高选择性具有一定的可行性。合成气( $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的混合物)是重要的工业原料, 而  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  是光催化  $\text{CO}_2$  还原经常产生的两种产物, 除此之外  $\text{CH}_4$  也非常常见。作者课题组尝试设计催化剂在可见光照射下直接转化  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  产生  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ : 首先, 考虑到产生  $\text{CO}$  需要强的还原电势, 可以选择  $\text{SrTiO}_3$  为主体材料而 Au 作为可见光的光敏剂; 其次, 当产生  $\text{CH}_4$  时, 利用催化剂将  $\text{CO}_2$  原料和  $\text{CH}_4$  催化重整为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ , 可提升选择性, 而 Rh 正是合适的备选材料<sup>[51]</sup>。如图 5a 所示, 由于光敏剂 Au 和助催化剂 Rh 的不同功能, 两者共负载对样品的  $\text{CO}_2$  光还原性能具有显著的促进作用, 相比  $\text{Au}@ \text{SrTiO}_3$  和  $\text{Rh}@ \text{SrTiO}_3$  两个样品,  $\text{Rh-Au}@ \text{SrTiO}_3$  获得了 22 倍及 153 倍的提升, 并且合成气产出的选择性达到 98%<sup>[52]</sup>。助催化剂 Rh 对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的催化重整作用促进选择性的提升, 可由变化 Rh 的负载量进一步获得证实。更值得注意的是: 如图 5b 所示, 当变化 Rh 的负载方法采用光沉积法

取代原来的浸置法时,活性可进一步提升,选择性也增进至99.4%。这表明Rh纳米粒子的大小、堆积状态等对活性也具有显著影响。这一研究表明新型金属-半导体复合催化剂体系的设计对光化学反应途径具有重要影响<sup>[52]</sup>。

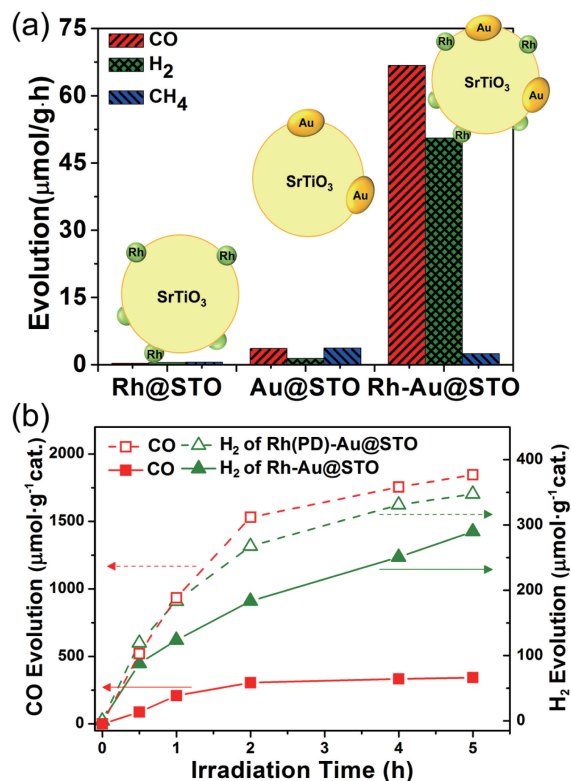


图5 光敏剂Au及助催化剂Rh协同促进CO<sub>2</sub>光还原产生合成气的活性对比(a),光沉积法和浸置法负载Rh助催化剂的样品活性对比(b)<sup>[52]</sup>

Fig. 5 Synergistic effect of sensitizer Au and co-catalyst Rh on promoting CO<sub>2</sub> photoreduction to generate syngas (a), and activity comparison of the samples loaded with co-catalyst Rh via photodeposition and impregnation processes (b)<sup>[52]</sup>

## 6 表/界面性质及结构调控、CO<sub>2</sub>分子活化与微观光化学机理的研究

CO<sub>2</sub>分子的吸附和活化是其还原转化的必要条件。然而,通常的氧化物半导体材料对CO<sub>2</sub>分子的吸附和活化能力较差,利用表面性质调控提高CO<sub>2</sub>光还原活性是最近的又一研究热点。英国牛津大学Woolerton等研究发现,经酶活化的TiO<sub>2</sub>纳米粒子在可见光下将CO<sub>2</sub>转换成CO<sup>[53]</sup>。日本大阪府立大学Anpo课题组制备了Ti-沸石并调节材料表面性质,研究了材料表面亲水性和疏水性对CO<sub>2</sub>光还原活性的影响<sup>[54]</sup>。作者研究团队制备了氧缺陷富集的SrTiO<sub>3</sub>,研究了表面氧缺陷浓度与CO<sub>2</sub>光还原性能的关系<sup>[55]</sup>;本课题组还开发了极细W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>纳米线,

当制备的纳米线的横截面积低于一个晶胞的横截面积时,材料表面会出现大量氧缺陷,氧缺陷是CO<sub>2</sub>的强吸附位,降低了CO<sub>2</sub>光还原的活化能从而提高了反应效率,同时该材料也实现了可见光照射下的人工光合成<sup>[56]</sup>;同时,美国威斯康辛州大学Li等人制备了锐钛矿、金红石和板钛矿3种晶型TiO<sub>2</sub>,并研究在表面引入氧缺陷后表面化学性质的变化及对CO<sub>2</sub>光还原的活性的影响<sup>[57]</sup>。

此外,考虑到CO<sub>2</sub>属于酸性分子,在半导体材料上担载碱性助剂如NaOH有望提高CO<sub>2</sub>在光催化剂表面的吸附并活化从而提高其转化率。研究发现担载碱性助剂不仅提高了CO<sub>2</sub>在TiO<sub>2</sub>表面的化学吸附,同时促进了价带空穴参与H<sub>2</sub>O氧化的半反应。H<sub>2</sub>O氧化的一个重要中间步骤是H<sub>2</sub>O电离进而产生氢氧根在TiO<sub>2</sub>表面与空穴结合实现羟基化。由于所使用的TiO<sub>2</sub>比表面积较大,大量的表面不饱和Ti位为表面羟基化提供可能。因此,碱性助剂对CO<sub>2</sub>吸附、活化、还原以及对H<sub>2</sub>O氧化提供质子具有双重的促进作用,因而能够提高整体光化学CO<sub>2</sub>转化的效率<sup>[58]</sup>。

## 7 结 语

人工光合成是一种能够“变废为宝”的太阳能化学转换绿色技术,是未来太阳能转换和利用的一个重要发展方向。本文主要总结了基于半导体和纳米金属构筑宽广谱响应人工光合成材料体系的工作。尽管已经取得长足的进步,但太阳光的转换效率还远未达到实用化的要求,更系统、更深入的工作仍待开展并完善。今后,通过原位和瞬态技术解明人工光合成光化学过程的微观机理,对于高效人工光合成体系的构建具有重要的指导意义。此外,通过外场调控和化学调控的途径优化反应条件、活化CO<sub>2</sub>分子,从而提高转换效率,也将是今后人工光合成研究的重点。

## 参考文献 References

- [1] Alivisatos P. *Helios Report* [N/OL], 2008-05-01.
- [2] Website of The Joint Center for Artificial Photosynthesis [EB/OL]. <http://solarfuelshub.org>.
- [3] Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology (MEXT), Japan. *All Nippon Artificial Photosynthesis Project for Living Earth* [EB/OL]. <http://artificial-photosynthesis.net/index.html>.
- [4] Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan, Launch of the Artificial Photosynthesis Project.
- [5] Yan S, Wang J, Gao H, et al. *Adv Funct Mater* [J], 2013; 1839-1845.
- [6] Yang H C, Lin H Y, Chien Y S, et al. *Catal Lett* [J], 2009, 131: 381-387.
- [7] Halmann M. *Nature* [J], 1978, 275: 115-116.

- [8] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, *et al.* *Nature*[J], 1979, 277: 637–638.
- [9] Tong H, Ouyang S, Bi Y, *et al.* *Adv Mater*[J], 2011, 24: 229–251.
- [10] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, *et al.* *Nature*[J], 2001, 414: 625–627.
- [11] Hernández-Alonso M D, Fresno F, Suárez S, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2009, 2: 1231–1257.
- [12] Wang D F, Zou Z G, Ye J H. *Chem Mater*[J], 2005, 17: 3255–3261.
- [13] Wang D F, Ye J H, Kako T, *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2006, 110: 15824–15830.
- [14] Yi Z, Ye J, Kikugawa N, *et al.* *Nature Mater*[J], 2010, 9: 559–568.
- [15] Wang D, Kako T, Ye J. *J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 3785–3791.
- [16] Ouyang Shuxin, Ye Jinhua. *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133: 7757–7763.
- [17] Ren Jian, Ouyang Shuxin, Chen Hungru, *et al.* *Applied Catalysis B, Environmental*[J], 2015, 168: 243–249.
- [18] Tong Hua, Umezawa Naoto, Ye Jinhua. *Energ Environ Sci*[J], 2011, 4: 1684–1689.
- [19] Tong Hua, Umezawa Naoto, Ye Jinhua. *Chem Commun*[J], 2011, 47: 4219–4221.
- [20] Wang Tao, Meng Xianguang, Li Peng, *et al.* *Nano Energy*[J], 2014, 9: 50–60.
- [21] Wang Tao, Meng Xianguang, Liu Guigao, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2015, 3(18): 9491–9501.
- [22] Xu Hua, Ouyang Shuxin, Wang Defa, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2014, 25: 165402.
- [23] Lou Z, Wang Z, Huang B, *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2014, 6: 2456–2476.
- [24] Jiang R, Li B, Fang C, *et al.* *Mater*[J], 2014, 26: 5274–5309.
- [25] Zhou X, Liu G, Yu J, *et al.* *J Mater Chem*[J], 2012, 22: 21337–21354.
- [26] Linic S, Christopher P, Ingram D B. *Nat Mater*[J], 2011, 10: 911–921.
- [27] Chandrasekharan N, Kainat P Y. *J Phys Chem B*[J], 2000, 104: 10851–10857.
- [28] Wang P, Huang B, Qin X, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, 47: 7931–7933.
- [29] Hu C, Peng T, Hu X, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2010, 132: 857–862.
- [30] Wang F, Li C, Chen H, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 5588–5601.
- [31] Huang Y F, Zhang M, Zhao L B, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 2353–2357.
- [32] Long R, Mao K, Gong M, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 3205–3209.
- [33] Guo X, Hao C, Jin G, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 1973–1977.
- [34] Sarina S, Zhu H Y, Xiao Q, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 2935–2940.
- [35] Yao X, Liu X, Hu X. *Chem Cat Chem*[J], 2014, 6: 3409–3418.
- [36] Liu L, Ouyang S, Ye J. *Angew Chem Int Ed*[J], 2013, 52: 6689–6693.
- [37] Liu L, Dao T D, Kodiyath R, *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2014, 24: 7754–7762.
- [38] Liu L, Li P, Adisak B, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2014, 2: 9875–9882.
- [39] Liu L, Li P, Wang T, *et al.* *Chem Commun*[J], 2015, 51: 2173–2176.
- [40] Tanaka A, Sakaguchi S, Hashimoto K, *et al.* *ACS Catal*[J], 2013, 3: 79–85.
- [41] Silva C G, Juarez R, Marino T, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133: 595–602.
- [42] Seh Z W, Liu S, Low M, *et al.* *Adv Mater*[J], 2012, 24: 2310–2314.
- [43] Yan J, Wu G, Guan N, *et al.* *Chem Commun*[J], 2013, 49: 11767–11769.
- [44] Zheng Z, Tachikawa T, Majima T. *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137: 948–957.
- [45] Wu B, Liu D, Mubeen S, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2016, 138: 1114–1117.
- [46] Mubeen S, Lee J, Singh N, *et al.* *Nat Nanotechnol*[J], 2013, 8: 247–251.
- [47] Liu Huimin, Meng Xianguang, Thang Duy Dao, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2015, 54(39): 11545–11549.
- [48] Zhang Huabin, Ma Zuju, Duan Jingjing, *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(1): 684–694.
- [49] Meng Xianguang, Wang Tao, Liu Lequan, *et al.* *Angew Chem Int. Ed*[J], 2014, 53: 11478–11482.
- [50] Kang Qing, Wang Tao, Li Peng, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2015, 54(841): 11478–11482.
- [51] Souza M M V M, Aranda D A G, Schmal M. *Journal of Catalysis*[J], 2001, 204: 498–511.
- [52] Li Dewang, Ouyang Shuxin, Xu Hua, *et al.* *Chem Commun*[J], 2016 (52): 5989–5992.
- [53] Woolerton T W, Sheard S, Reisner E, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2010, 132: 2132–2133.
- [54] Ikeue K, Yamashita H, Anpo M, *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2001, 105: 8350–8355.
- [55] Xie K, Umezawa N, Zhang N, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4: 4211–4219.
- [56] Xi G, Ouyang S, Li P, *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2012, 51: 2395–2398.
- [57] Liu L, Zhao H, Andino J, *et al.* *ACS Catal*[J], 2012, 2: 1817–1828.
- [58] Meng Xianguang, Ouyang Shuxin, Tetsuya Kako, *et al.* *Chem Commun*[J], 2014, 50(78): 11517–11519.

(编辑 盖少飞)