

“相结”的改性策略及光催化性能研究

孙书展, 袁亚芹, 王师达, 张新涛, 吴柯梦, 陈雪冰*, 安会勇*

辽宁石油化工大学环境与安全工程学院, 辽宁省清洁能源催化材料重点实验室 辽宁抚顺

【摘要】“异相结”、“同相结”等特色“相结”策略共同特点是, 两组分间具有梯度的能级差有利于调控电荷的定向传输, 并且两组分间结构的相似性有利于形成原子级匹配的界面, 促使光生电荷能够有效分离, 从而促进半导体光催化性能的增幅。本文介绍了在不同半导体光催化材料中“异相结”、“同相结”的设计、构建、性能研究和机制探索, 并对“异相结”和“同相结”进行了优势比较, 对这种特色“相结”策略发展方向进行了展望。

【关键词】光催化; 异相结; 同相结; 改性

【基金项目】辽宁省科学技术厅“揭榜挂帅”科技攻关项目(2023JH1/10400058); 辽宁省教育厅重点攻关项目(JYTZD2023151); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20220747); 大学生创新创业训练计划项目(S202310148066)

【收稿日期】2024 年 8 月 20 日

【出刊日期】2024 年 9 月 27 日

【DOI】10.12208/j.aes.20240018

Study on the modification strategy and photocatalytic performance of "phase junction"

Shuzhan Sun, Yaqin Yuan, Shida Wang, Xintao Zhang, Kemeng Wu, Xuebing Chen*, Huiyong An*

Liaoning Petrochemical University, School of Environmental & Safety Engineering, Liaoning Key Laboratory for Green Energy & Catalytic Materials, Fushun, Liaoning

【Abstract】The common features of characteristic "Phase junction" strategy as "heterophase junction" and "homophase junction" is that the two groups have a gradient level difference to regulate the charge of directional transmission, and the similarity between two components structure is conducive to form atomic level matching interface, prompting photoinduced charge can effectively separation, so as to promote the increase of semiconductor photocatalytic performance. This paper introduces the design, construction, performance research and mechanism exploration of "heterophase junction" and "homophase junction" in different semiconductor photocatalytic materials, then compares the advantages of "heterophase junction" and "homophase junction", and prospects the development direction of this characteristic "phase junction" strategy.

【Keywords】Photocatalysis; Heterophase junction; Homophase junction; Modification

1 引言

随着石化工业的蓬勃发展, 化石能源枯竭和石化废水排放量日趋增加, 导致日益严重的能源危机和环境污染等现实问题, 与经济和社会可持续发展相冲突。随着传统的工业结构向“新能源、新材料”领域转型发展, “新能源开发和环境保护”已成为世界性课题。光催化技术是一项可以利用太阳光来进

行清洁能源生产和环境污染治理的新技术, 能将太阳能转化为化学能(光催化分解 H_2O 制 H_2), 能将环境中有毒有害污染物矿化降解为 CO_2 和 H_2O , 已成为催化和能源领域的热点和难点^[1-5]。

基于太阳能驱动的光催化技术面临的最大挑战是催化剂光生电荷分离效率的提升, 这直接决定了太阳能转换系统的效率, 因此, 备受国内外学者关

*通讯作者: 陈雪冰(1980-)女, 副教授, 主要从事光催化及先进清洁能源材料开发与应用研究, E-mail: bingbing801110@126.com; 安会勇(1978-)男, 教授, 主要从事新型化工材料开发与应用研究, E-mail: ahy46@sina.com

注^[6]。为提高光催化剂的光生电荷分离效率, 构建“结”结构成为行之有效的方法。“异质结”结构是不同物质之间形成的界面区域, 是促进光生电子和空穴有效分离的重要策略之一^[7]。

众多“异质结”结构也得到了成功构建, 如 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 、 TiO_2/CdS 等, 均展现了优于单一半导体的光催化性能^[8,9]。在此基础上, 从晶格匹配的角度考虑, 在同一半导体的不同晶相之间构建的“异相结”和同一晶相不同粒径之间构建的“同相结”, 不仅显著提高了催化剂的光催化活性, 而且制备更为简单可控^[10,11]。本文着重讨论“异相结”和“同相结”的改性策略和进展, 为拓展多晶相光催化体系的应用提供设计指导。

2 “异相结”改性

Lu 等人^[12]采用溶胶凝胶法, 以仲钨酸铵为原料,

通过在合成过程中加入六方相稳定剂 K_2SO_4 , 实现了六方相/单斜相- WO_3 异相结光催化剂 (h/m-WO_3) 在高温相转变过程中, 六方相 (h-WO_3) 含量在 0-71.1 wt% 范围内可控调变。

通过研究 h/m-WO_3 异相结中晶相组成与罗丹明 B 光催化降解活性的构效关系, 得到的结果表明, 随着异相结中六方相含量的增加, 光催化活性不断提高, 当六方相含量为 71.1 wt% 时获得的催化剂光催化活性最高, 计算得到光催化降解反应速率是纯单斜相氧化钨 (w-WO_3) 的 4 倍 (图 1)。并且通过利用 HR-TEM、EIS 等表征手段对光催化活性增强机理进行研究, 发现 h/m-WO_3 异相结样品表面的六方相与单斜相之间确实形成了异相界面, 这一界面的形成可以显著改善光生电子-空穴的分离和传输效率, 引起光催化活性的显著提高。

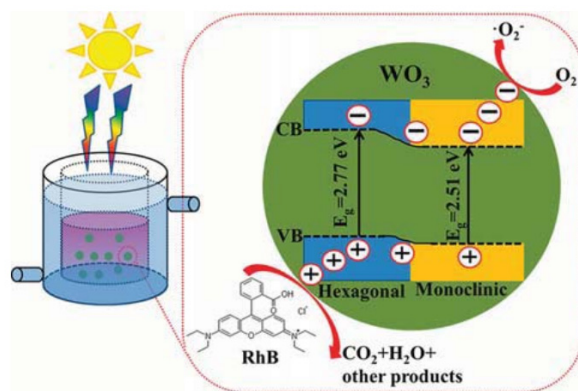


图 1 h/m-WO_3 异相结能带图和光生载流子转移示意图^[12]

Shen 等人^[13]通过一种原位溶解-再结晶的方法, 利用 NH_4^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 等离子在纳米棒表面的吸附, 溶解单晶金红石纳米棒, 实现锐钛矿在金红石纳米棒表面的可控成核生长, 设计和制造一种三维二氧化钛金红石/锐钛矿 (AE-TiO_2) 阵列光催化材料, 从而合成了高质量界面接触的 TiO_2 异相结。光催化分解水产氢结果表明, 制备的 AE-TiO_2 “异相结”材料的最大光活性为 $4 \mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$, 比纯二氧化钛金红石纳米棒高出 39 倍。独特的三维纳米阵列结构和原位制备的“异相结”协同效应, 提高了光捕获效率、电荷传输分离效率和表面活性位点, 显著提高了光催化水解性能。

Liu 等人^[14]以红磷为原料, 通过湿化学法一步法原位制备了黑磷/红磷异相结光催化剂 (BP/RP)。该

方法巧妙地构建了黑磷/红磷异相结, 实现了不同半导体之间完美的界面接触, 有效地促进了光生载流子的分离, 最终实现不加任何牺牲试剂条件下光催化水分解产氢。

利用时间分辨的瞬态吸收等光谱手段研究了光生载流子的动力学行为, 揭示了光激发过程中电子从红磷到黑磷转移的 Z-scheme 机制。这项工作为具有原子精度的异相结的界面设计提供了一个新的见解。

综上所述, 在同一种半导体不同晶相之间的接触界面可以构建“异相结”结构, “异相结”结构可以促进光生电子和空穴在界面处快速转移, 达到有效分离二者的目的, 实现半导体光催化材料的改性, 提升光催化性能。

3 “同相结”改性

Bai 等人^[11]以钛酸四丁酯为原料,通过水热法将小粒子板钛矿 TiO_2 原位生长在大粒子板钛矿 TiO_2 表面,构建了板钛矿 TiO_2 /板钛矿 TiO_2 “同相结”结构,光催化分解水产氢结果表明,板钛矿 TiO_2 /板钛矿 TiO_2 “同相结”表现出了高于大粒子板钛矿 TiO_2 约 3 倍的光解水产氢活性。

在此提示下,同时构建了锐钛矿 TiO_2 /锐钛矿 TiO_2 “同相结”和金红石 TiO_2 /金红石 TiO_2 “同相结”,分别表现出了优于大粒子锐钛矿 TiO_2 和大粒子金红

石 TiO_2 约 7 倍和 35 倍的光解水产氢活性。并讨论了“同相结”结构中光生电荷分离和迁移机制,“同相结”界面上不同粒径 TiO_2 之间微小的能级差异具有构造内建电场的能力,而且同一半导体构建的界面晶格匹配近乎完美,降低了光生电荷分离和迁移过程中的缺陷陷阱和高穿透势垒,促进了光生电子和空穴的迅速扩散,有利于光催化性能的提升(图 2)。“同相结”策略被证明是通用的和有效的,作为一种新的光催化空间电荷分离策略,为构建高效的太阳能转换系统提供了一个新的概念。

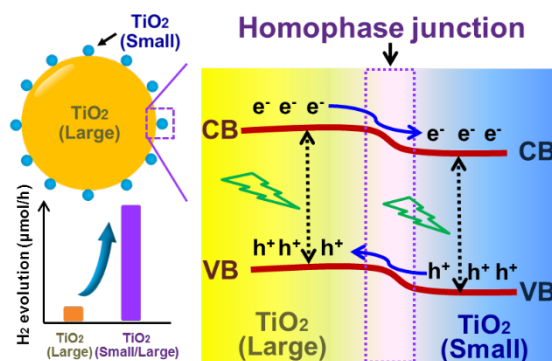


图 2 TiO_2 “同相结”能带图和光生载流子转移示意图^[11]

对界面结构的精细控制是非常重要的半导体异质结的成功制造,这已被证实确认能有效促进电荷分离和转移。“异相结”和“同相结”策略都被证实可以提升光催化性能,那么,这两种结构作比较,哪种能更有效地对光催化剂改性从而增强性能呢? Liu 等人^[15]利用二氧化钛作为研究对象,分别构建了锐钛矿和金红石的“异相结”(A/R),以及大金红石颗粒和小金红石之间的“同相结”(Rs/R),将二者作为原型模型,研究发现晶格匹配在界面上是决定电荷分离和转移效率和光催化活性的关键因素。与 A/R 相比, Rs/R 的光滑的界面具有高度匹配的晶格,导致界面缺陷较少,光滑的界面提供了电荷分离转移路径,提高了电荷分离和转移效率光催化活性。这项研究提供了一个新的见解,可以通过设计两个组分之间高度匹配的晶格界面来优化“结”结构。

4 总结

过去的数十年里,研究者们发现构建“结”结构能够显著提升光生电荷分离效率,所以受到了广泛关注。“结”结构是两种以上半导体之间形成的界面

区域,由于不同半导体之间能带位置的不同,在它们的界面区域会形成内建电场,从而促进光生电荷的分离。相对于“异质结”,“异相结”和“同相结”由于均来自相同的半导体,因此更具有制备简单、缺陷较少、晶格匹配度较高的优势,这些优势给光生电荷的分离和迁移构筑了“高速通道”,提升了光催化剂表面的量子效率,促进了光催化性能的显著提升,这为多晶相、甚至单晶相半导体光催化材料的设计构建和拓展应用提供了新的见解和实验指导。

参考文献

- [1] Dai M, He Z, Zhang P, et al. $\text{ZnWO}_4\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme hetero-junction for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 122: 231-242.
- [2] Ge H, Xu F, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction TiO_2/CdS nanocomposite nanofiber as H_2 production photocatalyst[J]. ChemCatChem, 2019, 11(24): 6301-6309.
- [3] Luo W D, Hu F P, Hu Y Y, et al. Persulfate enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants by

- construct magnetic hybrid heterostructure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 1207-1219.
- [4] 李宁, 闫家望. 高级氧化技术在污水处理中的应用及研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(02): 9-101.
- [5] Vorontsov A V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 372: 103-112.
- [6] 李仁贵, 李灿. 太阳能光催化分解水研究进展[J]. *科技导报*, 2020, 38(23): 49-61.
- [7] Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [8] Jiang T, Cheng L, Han Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of Bi₂O₃-WO₃ p-n heterojunction film for photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116428.
- [9] Meng A, Zhu B, Zhong B, et al. Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 518-527.
- [10] Zhang X, Li C, Liang J M, et al. Self-templated constructing of heterophase junction into hierarchical porous structure of semi-conductors for promoting photogenerated charge separation[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(4): 1212-1219.
- [11] Bai Y, Zhou Y, Zhang J, et al. Homophase junction for promoting spatial charge separation in photocatalytic water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3242-3252.
- [12] Lu Y, Zhang J, Wang F, et al. K₂SO₄-assisted hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for efficient photocatalytic degradation of RhB[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 2067-2077.
- [13] Shen Q, Jin B, Li J L, et al. In-situ construction of TiO₂ polycrystalline junction nanoarrays without cocatalyst for boosting photocatalytic hydrogen generation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 1630-1641.
- [14] Liu F, Shi R, Wang Z, et al. Direct Z-scheme heterophase junction of black/red phosphorus for photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(34): 11917-11921.
- [15] Liu J, Wang F, Chen X B, et al. Unraveling the lattice matching effect in surface phase junctions for interfacial charge separation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(26): 14188-14194.