

光催化材料

余家国, 张留洋

(中国地质大学(武汉), 材料与化学学院太阳燃料实验室, 武汉 430074)

关键词: 光催化; 异质结; 产氢; 污染物降解

中图分类号: O644.14 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0001-03

Photocatalytic Materials

YU Jianguo, ZHANG Liuyang

(Laboratory of Solar Fuel, Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

Keywords: photocatalysis; heterojunction; H₂ production; pollutants degradation

太阳能是地球上最重要的清洁和可再生能源, 中国国土面积大、所在地球纬度靠近赤道, 日照时间长, 太阳能资源十分丰富, 每年可供开发利用的太阳能约为 $1.6 \times 10^{15} \text{W}$, 大约是 2010 年我国能源消耗的 500 倍。从长远看, 中国太阳能的开发利用对国家能源结构的调整 and 环境污染的治理具有重大战略意义。然而太阳能不易储存、昼夜/季节变化大、分布不均匀、能量密度低。传统太阳能电池与风力发电具有时变性, 电能的产生和利用往往不能同步, 还必须解决电能的存储问题。光催化技术和材料在解决环境污染和能源短缺问题方面有着非常巨大的应用前景, 因为光催化技术能利用可再生的太阳能, 光催化分解地球上丰富的水制备氢气, 将太阳能转换成可以存储的化学能-氢能存储起来, 氢能清洁环保、使用方便, 被认为是一种理想的能源载体。

这期光催化专辑共发表论文 12 篇, 其中研究论文 8 篇, 综述论文 4 篇。这些研究论文中 4 篇论文涉及光催化分解水产氢, 4 篇涉及光催化污染物降解和环境净化。下面分别介绍所发表的 12 篇论文工作, 首先介绍研究论文, 然后介绍综述论文。

研究论文 1, 华南农业大学生物质工程研究院李鑫教授团队报道了茈-苯并噻二唑连接位点对光催化制氢性能的影响。该工作通过 Suzuki 交叉偶联聚合反应合成了 3 种有机聚合物光催化剂, 研究了连接位点的含量对有机聚合物半导体光催化剂的析氢性能及光电化学性能的影响, 发现 1,6-连接位点

的增加大大加强了光催化析氢效果, 尤其是 1,6 位连接的茈-苯并噻二唑基聚合物在可见光照射下的光催化析氢速率远大于其他 2 种有机聚合物的析氢速率。机理分析表明 1,6-连接方式具有更强的 π - π 堆积、更好的光吸收能力和润湿性, 从而提高光催化性能, 这种连接方式的演变为未来有机聚合物的合成和设计提供了重要思路。

研究论文 2, 西北大学化工学院刘恩周教授团队研究了 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /孪晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 同质异质结光催化产氢性能。该工作采用水热法制备了孪晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体, 随后借助原位水热法获得 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 纳米异质结光催化剂。结果显示 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体是六方纤锌矿 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 及立方闪锌矿 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 交替形成的孪晶同质结, 引入 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 可增强体系光响应能力, 提高表面载流子数量, 其中 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 异质结在 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合溶液中的产氢速率分别是 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的 332.2 倍和 1.9 倍。

研究论文 3, 四川大学化学工程学院周雪梅博士课题组报道了二氧化钛纳米片的制备和光催化产氢性能。该工作提出以碳酸铯(Cs_2CO_3)和锐钛矿二氧化钛(TiO_2)为原料, 高温固相合成层状钛酸盐, 并研究了钛酸盐合成的实验条件, 用盐酸处理体相钛酸盐($\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$), 获得质子化的产物($\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$)。四丁基氢氧化铵(TBAOH)对质子化产物进行剥离, 并获得二氧化钛少层纳米片($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$), 发现当大分子

与钛酸盐中可交换质子的摩尔比为 $0.5[n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5]$ 时, 可诱导有序的片层结构($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)生成, 光催化实验在模拟太阳光下进行, 并用乙醇做牺牲剂, 发现 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 的催化活性与剥离条件下 TBAOH/H^+ 的摩尔比相关, 当 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时, 获得的纳米片显示出最优的产氢活性。

研究论文 4, 江苏大学材料与工程学院刘芹芹教授和她的同事研究了茚酞亚胺/ ZnIn_2S_4 S 型异质结光催化产氢与苯甲醇氧化性能与反应机制。该工作通过溶剂热法在棒状茚酞亚胺(PDI)表面原位生长了 ZnIn_2S_4 纳米片, 得益于良好的界面接触与匹配的能带结构, PDI/ ZnIn_2S_4 异质结展现出优异的光催化性能。在同步光催化产氢与苯甲醇氧化全反应体系中, 5% PDI/ ZnIn_2S_4 光催化剂表现出较高的产氢性能与苯甲醛产率, 分别是纯 ZnIn_2S_4 的 2.12 倍和 3.00 倍。基于 X 射线光电子能谱等表征证实了 PDI 与 ZnIn_2S_4 之间内建电场的形成与 S 型电子转移路径。

研究论文 5, 淮北师范大学代凯教授等人报道了 Ag 表面等离子共振增强 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 梯型异质结构筑及其光催化活性增强。该工作利用水热法合成了 SnNb_2O_6 , 进一步采用沉淀法构建了 Ag 表面等离子共振增强的梯型 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 异质结, 通过降解次甲基蓝研究了 SnNb_2O_6 、 Ag_3PO_4 和 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的光催化性能, 结果表明: $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 比 SnNb_2O_6 和 Ag_3PO_4 表现出更高的降解能力, $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光催化活性分别是 SnNb_2O_6 和 Ag_3PO_4 的 13.1 倍和 4.8 倍。

研究论文 6, 长沙学院环境光催化应用技术湖南省重点实验室赫荣安教授等人报道了蕨草状氧化铋/碳纸柔性复合物的原位制备及其增强的光催化活性。该工作以柔性导电碳纸作基底, 采用电化学沉积和后续原位氧化的方法, 制备了柔性 Bi_2O_3 /碳纸复合光催化剂, 在可见光光催化分解水中苯酚的反应中, Bi_2O_3 /碳纸复合物的光催化性能不仅明显优于无分级结构的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 粉体, 还优于有一定分级结构的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 /碳纸复合光催化剂的性能提升源于 Bi_2O_3 的分级结构和导电碳纸的电子捕获作用。

研究论文 7, 武汉纺织大学化学与化工学院朱君江教授团队研究了剥离方式对石墨型氮化碳光催化降解水中污染物性能的影响。通过热剥离(空气、氢气), 超声剥离及硼氢化钠化学剥离的方式对体相石墨型氮化碳进行处理, 制备了不同性能的薄层氮化碳, 并测试了氮化碳样品对水相有机污染物

的光催化降解性能, 结果显示剥离方式对氮化碳的物化和光催化性能有较大的影响, 在空气中剥离的氮化碳表现出最佳的光催化性能, 反应时间 40 min 对盐酸四环素的降解率高达 99%, 且 4 次循环使用后仍具有良好的循环稳定性。捕获剂探究反应机理实验结果表明, 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)是该反应的主要活性物种。

研究论文 8, 沈阳师范大学化学化工学院戚克振博士课题组研究了铈掺杂 ZnFe_2O_4 多层空心微球的制备及其光催化性能改进。该工作在水热条件下制备了不同质量分数比的铈(Ce)掺杂 ZnFe_2O_4 光催化材料, 优化后的样品 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 在模拟太阳光照射下, 光催化反应 40 min 对盐酸四环素的降解率为 57%, 样品的光电流信号响应研究证实, Ce 的引入有助于提升 ZnFe_2O_4 中光生电荷对的分离。捕获剂测试实验表明, 羟基自由基和超氧自由基是最主要的活性氧物种, 直接参与了抗生素的光降解过程。

综述论文 1, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室江梓聪等人评述了 S 型异质结光催化材料研究进展。新兴的 S 型异质结光催化剂由于其在空间上实现了光生载流子的有效转移分离并展现出强的氧化还原能力, 在太阳燃料制备和环境治理领域受到了广泛关注和研究。该论文综述了 S 型异质结光催化剂的发展历程和设计原理、光生载流子转移机制以及在能源和环境等领域的应用, 最后, 提出了 S 型异质结光催化剂的发展前景和面临的挑战。

综述论文 2, 齐鲁工业大学化学与化工学院周国伟教授团队评述了二维 MXene 基复合光催化材料研究进展。MXene 作为一种新型的二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 具有良好的金属导电性、较高的载流子迁移率和表面端基可调控能带结构等特性, 适合在光催化材料体系中作为助催化剂来提高光催化性能。该综述概述了零维、一维、二维和三维半导体光催化材料与 MXene 复合材料的可控构筑及其在污染物脱除、制氢、 CO_2 还原和固氮等光催化领域的最新研究进展, 进一步介绍了二维 MXene 基复合光催化材料的构筑方法及其光催化性能增强机制。

综述论文 3, 北方民族大学化学与化学工程学院靳治良教授评述了石墨炔在光催化领域中的应用。石墨炔是一种新型碳的同素异形体, 其独特的结构使得该物质具有理想的高强度、导电性、导热性、透光性和高载流子迁移率、热导率等, 石墨炔具有天然的带隙, 与无带隙的石墨烯相比, 在

0.45~1.30 eV 范围内显示出带隙,这使其在光催化、电子、光学和机械方面具有强大的应用潜能。此外,石墨炔在 Fermi 能级上下附近具有 2 个不同的 Dirac 锥,这表示石墨炔为自掺杂(self-doped)半导体,本身就具有电荷载流子,不需要像石墨烯一样要通过额外掺杂实现,石墨炔是潜在的且卓越的光催化材料,理论上只需修饰构建活性位点即可高效光诱导光催化反应。

综述论文 4, 上海理工大学材料与化学学院肖舒宁博士课题组评述了微波高效合成光催化材料的研究进展。不同于传统热传递式的加热模式,微波场辅助合成法是基于偶极极化、离子导体、传导损耗、磁滞损耗等加热机制的新型微纳材料合成手段,

该方法在光催化材料的热合成中,具有加热速度快、热效应均匀、重现性好等优势,也可通过特定的热效应实现定点加热和定向组装,因此逐渐受到学界和产业界的广泛关注。该综述主要总结了近年来微波合成光催化剂的研究进展,重点论述了催化材料合成过程中微波场对凝聚态物质的超热作用,及其导致光催化剂在结构、表界面、缺陷方面的调控优化,最终实现光催化性能的提升。

作为这期的客座编辑,我们将感谢所有作者的投稿和他们的贡献,所有发表论文都经过了严格的同行评审,我们也非常感谢所有审稿人的评审和他们宝贵的时间。最后我们要感谢硅酸盐学报的邀请和赵玉凤编辑对本专辑的辛勤工作。

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



余家国, 中国地质大学(武汉)教授、欧洲科学院院士、国家杰出青年基金获得者, 主要从事光催化、电催化、太阳燃料等方面的研究工作, 获得过国家自然科学基金二等奖, 全国创新争先奖、花刺子米国际奖等。



张留洋, 中国地质大学(武汉)教授, 2022 年度全球交叉学科高被引研究人员, 主要从事光催化、电催化、太阳燃料等方面的研究工作。