

地球环境所在纳米异质结光催化材料构建及气相光催化性能增强机制研究中取得系列进展

大气中的氮氧化物（NO_x，包括NO和NO₂）是二次气溶胶形成的重要前体物之一，对我国雾霾形成具有重要贡献，因此氮氧化物的污染控制迫在眉睫。纳米光催化是近年发展起来的一门新兴交叉学科，凭借其绿色、高效、低能耗等特点，在环境治理领域展现出广阔的应用前景，尤其为低浓度环境大气污染物深度治理开拓了新思路。

中国科学院地球环境研究所环境污染控制团队在NO_x的光催化降解方面取得新进展。在前期半导体纳米材料可控构建及其光催化降解大气污染物催化性能研究基础上（Applied Catalysis A: General, 2016, 515, 170. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 40, 10609），针对传统单相催化材料的局限性，设计和发展了一系列高效纳米异质结光催化材料，并有效地将其应用于大气中低浓度NO污染物降解的研究中。通过材料化学组成与微纳结构调控探究光催化过程中催化材料的结构组成与NO去除的“构-效”关系，揭示其对光催化反应机制的影响。相关研究成果发表在Scientific Reports，Applied Catalysis B: Environmental，ACS Applied Materials & Interfaces等国际期刊上。

与传统单相催化材料的固有能带结构相比，构建异质结催化材料不仅能调控材料的光照吸收阈值，还可以通过调控能带结构实现光生载流子的快速分离，降低电子空穴的复合程度，提高光催化降解污染物的效率。此外，在光催化降解污染物的反应过程中，异质结的界面结构特性决定了界面上载流子的转移与传输方向、污染物的吸附特性和活性基团的反应活性等。鉴于此，该课题组研究人员利用Bi系层状结构有利于电子转移的特性，以(BiO)₂CO₃为基础，采用原位热分解法制备了具有良好循环稳定性与可见光活性的α-Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃异质结催化材料，大幅提高了光生载流子的分离效率（Scientific Reports, 2016, 6, 23435）。随后，研究人员利用g-C₃N₄自牺牲提供CO₃²⁻基团，通过一步水热法巧妙地合成了厚度可控的Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄层状异质结纳米盘（图1）。通过形貌调控和异质结协同催化作用，该异质结对NO的去除效果显著增强，深入研究发现超氧自由基是该异质结降解NO过程中的主要活性基团（Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199, 123）。另外，新型钙钛矿型复合氧化物由于ABO₃的钙钛矿结构具有更大的结构容忍度，其结构和性能调控的范围较大。因此，通过调控晶格结构相似的两种钙钛矿材料制备了LaFeO₃-SrTiO₃（LFO-STO）异质结光催化材料。实验结果和密度泛函理论（DFT）计算表明：LFO-STO异质结的构建形成了内建电场，能带位置发生变化，界面光生载流子转移和传输具有了全新的驱动力，利于光催化降解污染物的反应过程（图2）（Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204, 346）。此外还发现，纳米Ag可以利用表面等离子共振效应吸收可见光并转移激发态电子至SrTiO₃，形成活性氧自由基，提高SrTiO₃在可见光下的光催化NO去除效率（图3）。纳米Ag负载量与光催化去除性能在一定范围内具有正相关关系，通过改变Ag负载量可间接调控光催化能力，表面碱性位点（Sr²⁺）的存在有利于抑制NO₂的生成（ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 4165）。在之后的研究中，发现合成的Bi/ZnWO₄光催化材料也具有类似的等离子体效应（ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4, 6912）。该系列研究为设计具有高效选择性纳米光催化材料提供了新的思路。

上述研究工作得到了国家重点研发计划“纳米科技重点专项”、中科院“百人计划”及国家自然科学基金等项目的支持资助。

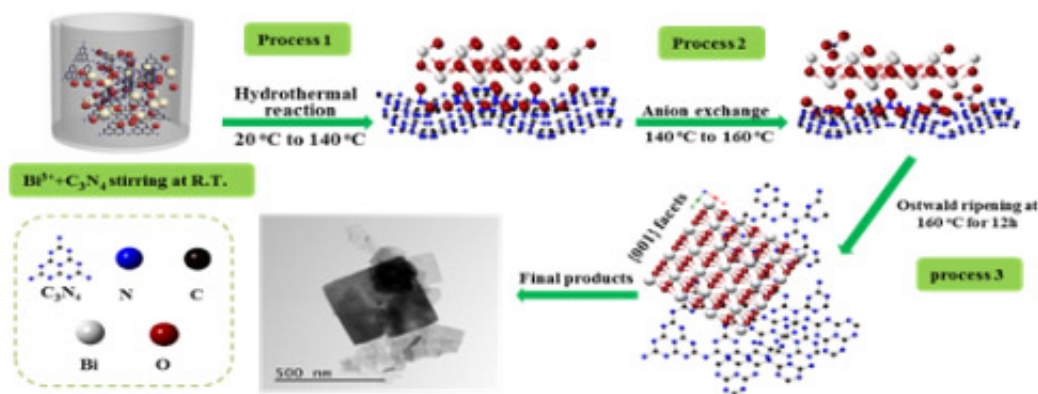


图1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化材料的合成过程

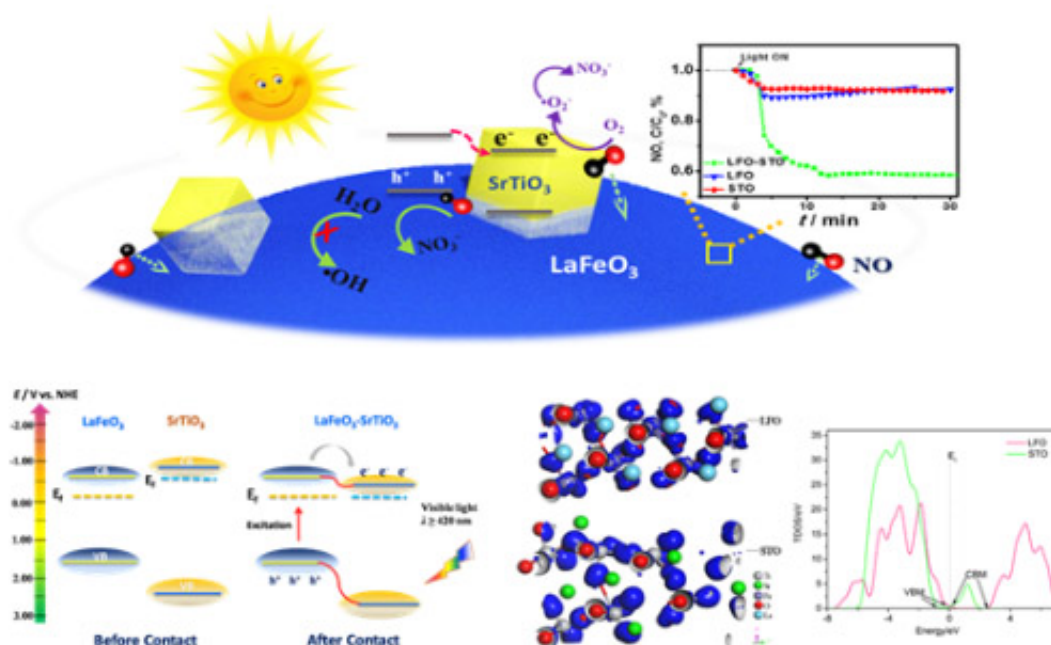


图2 $\text{LaFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ 异质结的构建及光生载流子传输方向的确定

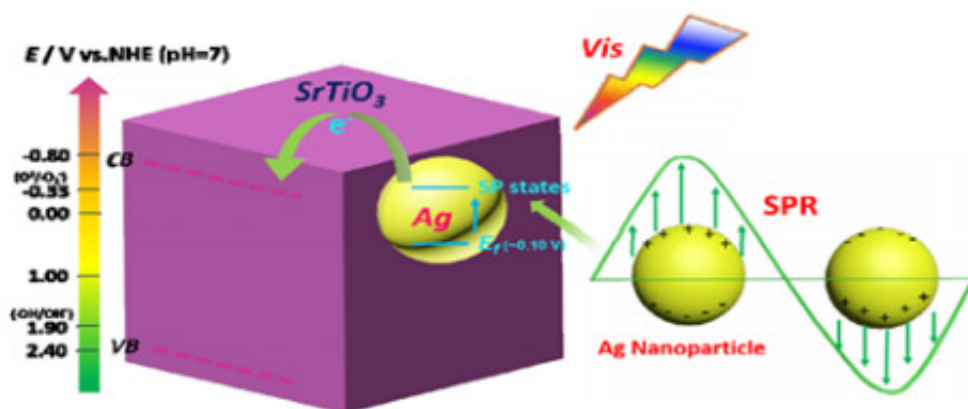


图3 Ag-SrTiO_3 等离子体效应对 NO 催化活性增强的机理研究

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102322.html>