

金属所在奥里维里斯相铁电材料光解水制氢研究方面取得进展

太阳能光催化分解水制氢是获取绿氢极具潜力的技术，其走向应用的关键是发展高效稳定的半导体光催化材料。铁电光催化材料（例如 PbTiO_3 、 BiFeO_3 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ）

）由于具有能够促进光生载流子分离的内建电

场而广受关注。其中， $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

是一种奥里

维里斯（Aurivillius）型

层状铁电光催化材料，具有沿a轴方向的退极化

场，该内建电场源自 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}$ 层中的铋原子和 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$

中的氧原子发生偶极相互作用而产生晶格畸变。在退极化场驱动和层间扩散约束下，电子倾向于富集在{001}面，而空穴富集在{110}面，从而实现了光生电

荷和反应位点的空间分离。然而， $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

中产生的光生电子沿层间（c轴）传输的能垒较大，光生电荷分离不足，限制了该材料的光催化全分解水活性。

中国科学院金属研究所沈阳材料科学

国家研究中心刘岗团队前期围绕 PbTiO_3

铁电材料研究了

铁电特性在光催化分解水中的作

用，同时对层状铁电材料展开了深入探究，发现将 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 片状颗粒的表面终端层从 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}$

层调变为 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$

层能够实现稳定地

光催化全分解水。在此基础上，该团

队与合作者近期提出了利用梯度W掺杂在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

片状颗粒的c轴方向引入额外的内建电场助力光催化全分解水。相关研究成果以Gradient tungsten-doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

ferroelectric photocatalysts with additional built-in electric field for efficient overall water splitting为题发表于《自然-

通讯》（Nature Communications）。

该研究在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

片状颗粒中进行梯度的W掺杂，引入

额外的内建电场，用于克服光生电子在 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}$ 层和 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$

层之间的势垒，将光生电子激发到基面{001}晶面

，从而打破层状 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

光催化材料全分解水的瓶颈。其基本原理是施主掺杂剂可以有效增加光催化剂中自由电子的数量，从而缩小费米能级和导带底位置的差值。当施主掺杂剂从体相到表面呈现浓度从低到高的梯度分布时，材料的费米能级和导带底的差值会出现连续缩小的

现象，形成促进光生电子由体相向表

面迁移的内建电场。表面光电电压光谱表明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

中的光生电子沿c轴方向迁移较慢，引入额外的内建电场之后，光生电子向表面传输速率增加，从而出现稳态和瞬态

表面光电电压转变为负信号的现象，并且W掺杂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

的表面光电电压信号衰减到0的时间延长，说明电荷分离效率增加（图1）。光催化全分解水测试发现W掺杂能够有效提

升 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

的活性，并且当W掺杂浓度为5%时，活性达到最高值，与掺杂浓度饱和相关。然而，材料的表面终端层对光催化全分解水的稳定性起着决定性作用，当将W掺杂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的表面终端层由 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}$

层调整为钙钛矿层时，光催化活性和稳定性明显提升，活性相比于原始样品提高一个数量级（图2）。

相关研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金委、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划等项目的资助。

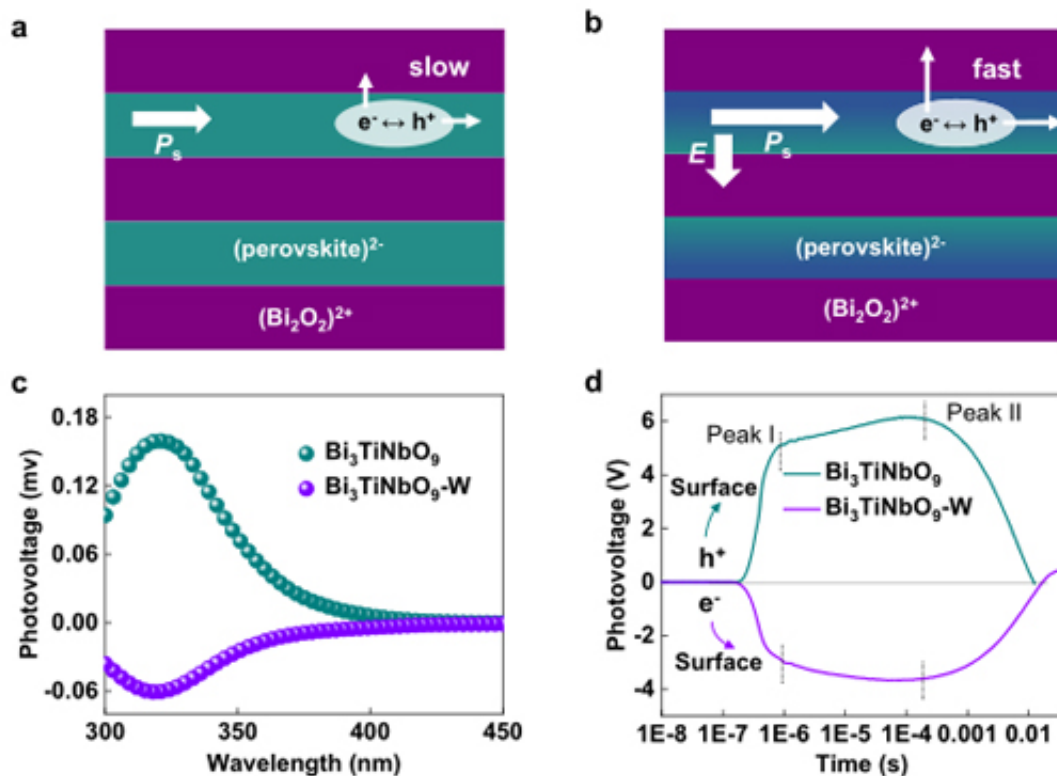


图1 光生电荷转移行为。光生载流子沿ac面的转移示意图（ P_s -铁电极化， E -额外的内建电场）：(a) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ，(b) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-W}$ 。 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ （青色点）和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-W}$ （紫色点）晶体的表面光电压光谱：(c) 稳态，(d) 瞬态。

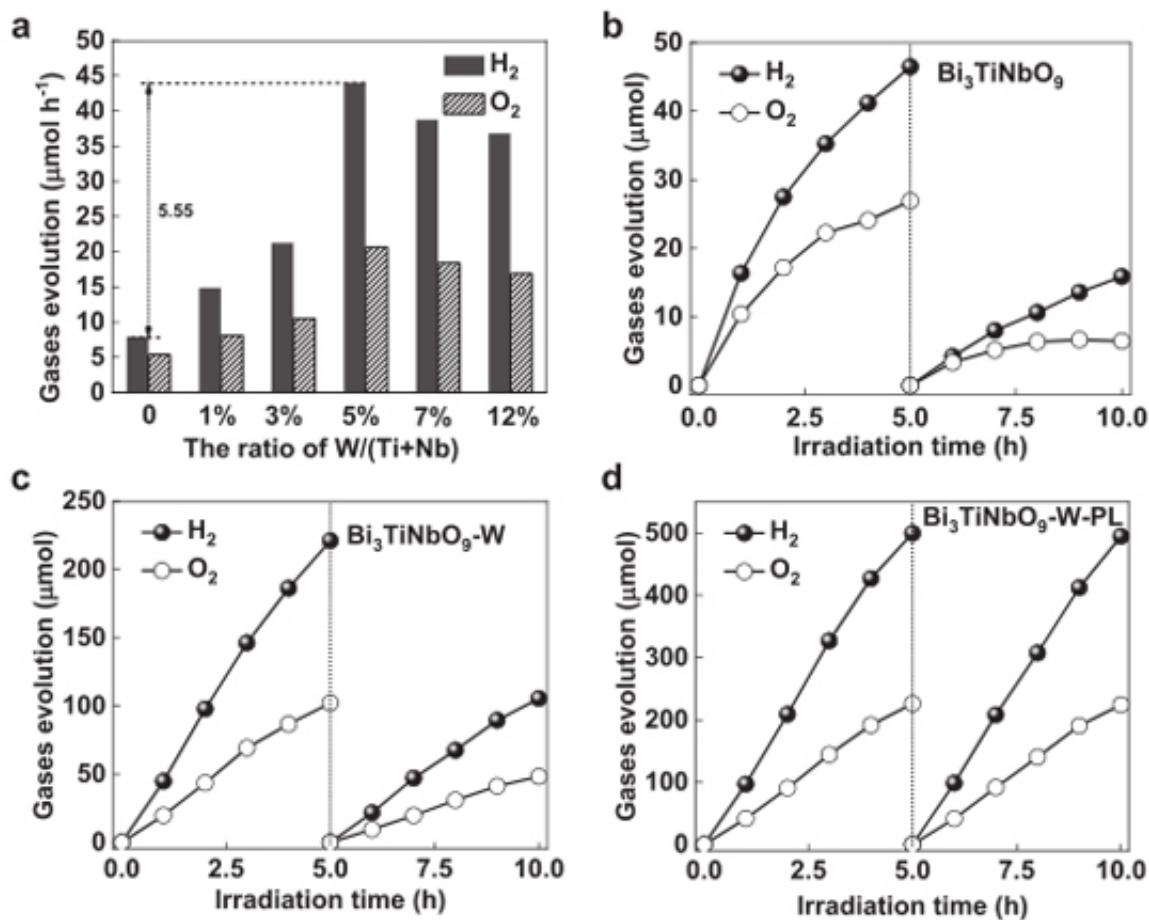


图2 光催化全分解水的活性和稳定性。(a) 不同W掺杂浓度的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-W}$ 的活性比较。光催化全分解水稳定性测试 ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) : (b) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, (c) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-W}$, (d) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-W-PL}$ (以钙钛矿层为截止面)。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/204358.html>