金属所光催化“记忆”效应研究获进展

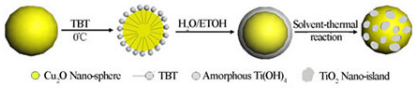

图1 二氧化钛“纳米岛”修饰的氧化亚铜纳米球光催化材料的合成路线图。

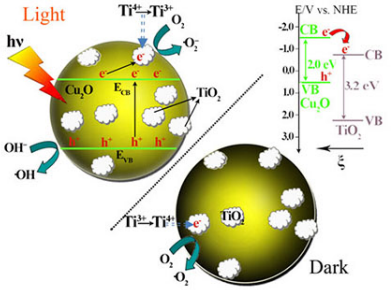

图2 Cu_2O/TiO_2 p-n结结构、能带匹配示意图与光催化“记忆”效应原理图。

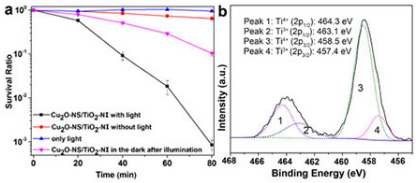

图3（a）大肠杆菌仅在可见光光照下（蓝色）、被Cu_2O/TiO_2样品在黑暗中（红色）、光照下（黑色）、以及事先光照3小时后再在黑暗中处理（玫红色）后的存活率；(b) 可见光照下，Cu_2O/TiO_2样品的XPS高分辨Ti 2p谱。

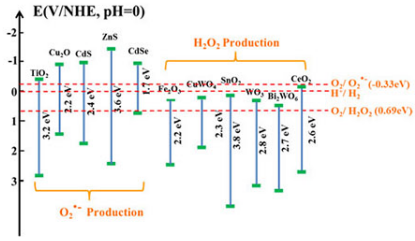

图4 常见半导体光催化材料的能带结构示意图。

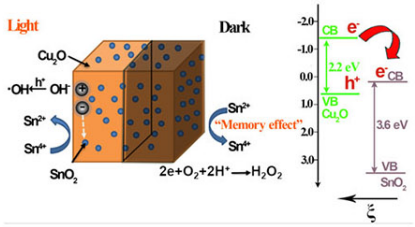

图5 Cu_2O/SnO_2 p-n结结构、能带匹配示意图与光催化“记忆”效应原理图。

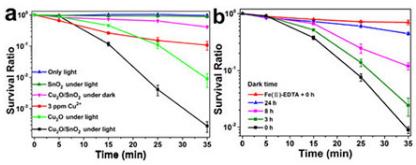

图6（a)光照条件下金黄色葡萄球菌在Cu_2O/SnO_2样品光催化杀菌等处理方式下的存活率；(b) 光照关闭后，金黄色葡萄球菌在黑暗中放置不同时间后Cu_2O/SnO_2样品处理后的存活率。

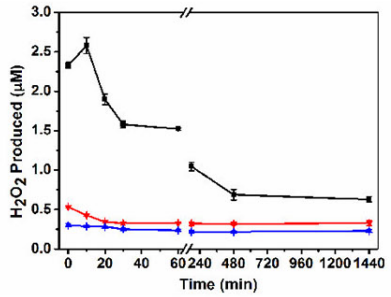

图7 光照关闭后，Cu_2O/SnO_2样品（黑色）、Cu_2O 纳米单晶（红色）与SnO_2 纳米颗粒（蓝色）黑暗中在测试溶液中产生双氧水的浓度。

光催化技术在环境保护领域具有广阔的应用前景。近年来，科研工作者发展出系列高效可见光光催化材料，大大提高了对太阳光能的利用效率，降低由于必须采用紫外照射带来的成本增加和运行风险，有利于光催化技术进入实际应用。然而，现有的高效可见光光催化材料在失去外界光源的能量供应之后将不能产生电子－空穴对，从而无法生成活性基团，其反应活性迅速丧失，无法继续对环境中的污染物进行处理。因此，现有的高效可见光光催化材料无法仅利用太阳能来持续处理环境中的污染物，必须在太阳光能之外配置辅助光源才能在黑夜中持续具有反应活性。这就会带来两方面的问题。一方面，辅助光源系统必然增加成本与能耗。另一方面，很多环境污染的处理并不适宜无间断光照条件。

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室环境功能材料研究部研究员李琦及其研究团队针对此问题，在高效可见光光催化材料研究的基础上提出通过一种光催化“记忆”效应储存其在光照条件下产生的高能光生电子，在光照关闭后通过释放这些储存电子产生活性基团，从而使其能在无光条件下较长时间保持活性。这将能够充分利用太阳光能与一般照明光源全天候地对环境中的污染物进行无间断的处理，大大增强光催化技术对环境污染的处理效果，降低处理成本和能耗，使光催化技术在更广泛的环境保护领域获得新的应用，具有重要的意义。在此思路指导下，他们发展出第一代具有“记忆”效应的光催化材料体系——贵金属氧化钯纳米颗粒修饰氮掺杂二氧化钛（Advanced Materials, 2008, 20, 3717; Journal of Materials Chemistry, 2010, 20, 1068），通过光照关闭后释放氧化钯纳米颗粒上存储的光生电子产生超氧与羟基活性基团，成功实现了在黑暗中对多种环境污染物的持续有效去除。

在前期工作的基础上，他们通过对光催化“记忆”效应机制与有效活性基团的研究，近期在光催化“记忆”效应研究上取得新进展。他们发现，贵金属修饰不是光催化“记忆”效应所必需。根据半导体材料的能带结构，通过选择具有电子存储能力的材料，进行适当的材料结构与能带的匹配，可以在多种光催化纳米材料体系中实现光照下光生电子的富集、存储与光照关闭后的释放，从而获得性能更为优异、成本更低的具有“记忆”效应的高效光催化净水材料。

在此机制研究成果的指导下，他们研发出第二代具有“记忆”效应的光催化材料——二氧化钛“纳米岛”修饰的氧化亚铜纳米球光催化材料。在合成氧化亚铜纳米球的基础上，通过吸附、控制水解与溶剂热反应在氧化亚铜纳米球上生成非连续的二氧化钛“纳米岛”。在此材料体系中，p型氧化亚铜纳米球上构筑了n型二氧化钛“纳米岛”，形成纳米p-n结结构。

p型氧化亚铜纳米球可以吸收可见光，产生电子-空穴对。二氧化钛纳米岛的导带能级低于氧化亚铜纳米球的导带能级，光生电子能够从氧化亚铜转移到二氧化钛；同时界面形成的纳米p-n结产生的内建电场也促使光生电子从氧化亚铜转移到二氧化钛，从而更加有效分离电子-空穴对。在实现有效分离电子-空穴对的同时，二氧化钛纳米岛上的Ti^{4+}可被还原为Ti^{3+}而进行光生电子（即光能）的存储；在光照关闭后，通过释放电子产生超氧与羟基活性基团，产生光催化“记忆”效应（ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6, 5629）。

通过对可能产生光催化“记忆”效应的有效活性基团的研究，他们进一步发现，光催化“记忆”效应的产生并不必须在此过程中通过单电子氧气还原反应生成超氧活性基团，修饰组元所储存电子还可以通过双电子氧气还原反应生成双氧水，同样能够具有光催化“记忆”效应。因此，对储存电子的能量要求可以大大降低，修饰组元的导带底电势可以降低到仅需要负于双电子氧气还原反应电势。例如，SnO_2、WO_3、$CuWO_4$、$BiWO_6$、CeO_2等导带底位置高于氧气双电子还原电势位置的半导体材料都可能成为具有光催化“记忆”效应的材料体系中的修饰组元，从而使可能具有此效应的材料体系得到很大拓展。此外，具有更低导带电势修饰组元使光吸收功能组分与储存电子功能组分的导带底电势差扩大，有利于增强体系的光生电子转移的能力，其性能也有望得到进一步提升。在此认识的指导下，他们研发出第三代具有“记忆”效应的光催化材料——氧化锡纳米颗粒修饰的氧化亚铜纳米立方单晶光催化材料。在此体系中，可见光照射下Cu_2O纳米立方单晶产生光生电子-空穴对。在p-n结内建电场与匹配能带结构作用下，光生电子转移并富集在SnO_2纳米颗粒上，从而增强其可见光下的电子-空穴分离效率，提高其光催化活性。可见光关闭之后，富集的光生电子释放后与氧气发生双电子还原反应，从而在黑暗中产生活性基团H_2O_2，产生光催化“记忆”效应。研究发现，此材料体系具有很强的在黑暗中通过电子释放持续产生活性H_2O_2的能力，在光照关闭后24小时仍然能够产生H_2O_2，从而能够长期持续具有光催化“记忆”效应（Scientific Reports, 2016, 6, 20878）。

他们的这些研究表明，具有“记忆”效应的光催化材料体系多种多样，存在不同的作用机制、有效活性基团，其“记忆”效应能够通过材料设计进行调控与优化，光催化“记忆”效应的研究具有广阔的发展空间。上述研究工作得到了国家自然科学基金项目、教育部留学回国人员科研启动基金项目、中国科学院青年创新促进会项目、所引进优秀学者项目以及沈阳材料科学国家（联合）实验室基础前沿创新项目的支持。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/90145.html