

基于能带结构理论的半导体光催化材料改性策略

王丹军^{1,2}, 张洁¹, 郭莉¹, 申会东¹, 付峰¹, 薛岗林², 方轶凡¹

(1. 延安大学 化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000; 2. 西北大学 化学与材料科学学院, 教育部合成与天然产物重点实验室, 西安 710069)

摘要: 作为一种新型的环境净化技术, 半导体光催化技术已引起全世界范围的广泛关注。然而, 传统光催化剂对太阳能利用率低、且光生电子-空穴对易于复合, 极大限制了该技术的实际应用。因此, 通过不同的改性手段合成具有可见光响应活性的光催化材料成为光催化领域研究的热点课题。提高光催化剂的活性, 除了合成方法的优选(调控尺寸、形貌、结晶度、微结构)外, 改性也是提高催化剂活性的主要手段。本文从半导体光催化的基本原理出发, 概述了半导体光催化剂改性的基本思想: 即拓宽太阳光利用范围和提高光生电子-空穴的寿命。围绕这一思想, 常用的改性策略有化学结构调控(能带调控), 以拓宽光谱响应范围; 表面修饰(表面敏化、半导体耦合和贵金属沉积)以提高电荷的分离效率。合适的能带结构是拓展催化剂的可见光响应范围和提高电荷分离效率的关键。

关键词: 催化剂; 光催化; 能带结构; 改性; 策略; 综述

中图分类号: O614 文献标识码: A

Modification Strategies for Semiconductor Photocatalyst Based on Energy Band Structure Theory

WANG Dan-Jun^{1,2}, ZHANG Jie¹, GUO Li¹, SHEN Hui-Dong¹, FU Feng¹, XUE Gang-Lin², FANG Yi-Fan¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Educational), College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Design and controllable synthesis of catalyst and its property tuning are an interesting subject for physical chemistry, materials chemistry and catalytic chemistry. As a new environmental-purifying technology, semiconductor photocatalytic oxidation technology has arosen worldwide attention. However, conventional photocatalyst exhibits poor utilization of solar energy and low efficient of photogenerated charge separation, which restricts the practical application of the technology. Therefore, it is still a challenging topic to design and synthesize visible-light-response photocatalytic materials with higher utilization efficiency of solar energy. Besides tuning synthesis method (by controlling particle size, morphology, crystallinity and other microstructures, etc), modification is a crucial strategy for the activity enhancement of photocatalyst. In this paper, we reviewed the basic mechanism for the photocatalyst modification from the view of semiconductor energy structure. Taking consideration of the basic mechanism and process of photocatalysis, there are two key modification strategies: chemical structure modification (energy band modification) to broaden the light absorption and surface modifi-

收稿日期: 2014-12-16; 收到修改稿日期: 2015-01-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20973133); 教育部合成与天然产物重点实验室基金(338080055); 陕西省科技厅工业攻关项目(2013K11-08, 2013SZS20-P01); 陕西省教育厅基金(13JK0669); 延安市工业攻关项目(2011kg-13); 大学生创新项目(1242) National Natural Science Foundation of China(20973133); Open Foundation of Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry(Ministry of Educational)(338080055); Natural Science Program of Education Department of Shaanxi Province (2013K11-08, 2013SZS20-P01); Shaanxi Provincial Education Department Fund(13JK0669); Key Industry Plan of Yan'an City (2011kg-13); College students' Innolative Projects(1242)

作者简介: 王丹军(1976-), 男, 副教授. E-mail: wangdj761118@163.com

cation (surface sensitization, semiconductor combinations and noble metal deposition) to increase life-time of carrier. Suitable band structure is responsible for the visible-light harvesting and effective separation of carrier of semiconductor photocatalyst.

Key words: catalyst; photocatalysis; energy band structure; modification; strategies; review

1972 年, 日本东京大学 Fujishima^[1] 首次报道了 n 型半导体 TiO₂ 光催化分解水产生 H₂ 和 O₂, 揭开了半导体光催化技术研究的序幕, 半导体光催化技术成为解决能源危机最重要的技术之一。70 年代后期, Carey^[2] 和 Bard^[3] 等利用 TiO₂ 悬浮液, 在紫外光照射下降解多氯联苯和氯化物取得了成功, 从而掀起了以净化环境污染物为主要目的环境光催化技术的研究热潮。到上世纪 80 年代初期, 多相光催化技术已经形成环境光催化和能源光催化两个主要研究方向。经过 40 余年的努力, 人们设计合成了许多光催化材料, 在揭示光催化过程的机理和提高光催化效率方面, 物理、化学和环境领域的科学家们进行了大量的工作。然而, 大多数催化材料仍然存在量子效率低、太阳能利用效率低等问题。因此, 开发光谱响应范围宽、光生电子-空穴对分离效率高的催化材料成为光催化领域研究的核心课题。近年来, 人们在新型可见光响应光催化材料的设计、合成和改性方面不断取得突破, 提出了许多半导体催化材料能带调控的策略。本文着重从催化剂的能带结构出发, 综述半导体的改性技术与其能带结构之间的关系。

1 半导体光催化基本原理

根据分子轨道理论, 当半导体形成多原子离域键时, 可以看作由 n 个原子轨道线性组合而成的分子轨道, 当 n 非常大时, 能级间隔非常小, 形成连续的能带, 所以半导体的能带是由填充电子的价带 (Valence band, 简写 VB) 和空的导带 (Conduction band, 简写 CB) 构成。按照前线轨道理论, 导带的底部即能量最低的空轨道 (LUMO) 和价带的顶端即最高填充轨道 (HOMO), 二者之间存在的区域称为禁带 (E_g), 半导体的光催化特性就是由这种特殊的能带结构决定的 (图 1)。

一般来说, 半导体光催化过程包括三个主要步骤: 第一、光生载流子的产生。半导体吸收光子的能量激发电子从价带跃迁至导带; 经过该过程, 在导带上产生带负电的高活性电子 (e_{CB}^-), 而在价带上留下带正电荷 (h_{VB}^+) 的空穴, 形成电子-空穴对, 称之为载流子。第二、表面反应。激发态的电子-空穴

向半导体的表面迁移, 分别进行两个不同的过程。电子能够与催化剂表面吸附的电子受体作用, 空穴则可以获得电子供体提供的电子, 使之氧化。电子迁移的几率和速率取决于导带底和价带顶的位置以及被吸附物质的氧化还原电位。第三、电子-空穴对的复合。载流子的迁移与复合过程是同时存在的, 被激发的电子-空穴对能在颗粒内部和表面附近重新相遇而发生复合, 以热和光辐射的形式释放能量。在光催化反应过程中, 电子-空穴对要发生复合和转移两个竞争过程, 而且复合过程远快于捕获-转移过程。而在实际光催化反应过程中, 只有捕获-转移的光生电子-空穴对才有可能进一步发生光催化反应 (图 2)^[4]。所以, 拓宽半导体催化剂的光谱响应范围和提高光生载流子的利用效率是提高光催化剂活性的主要策略。

2 光催化材料的改性策略

为了提高光催化剂的活性, 除了考虑半导体催化剂自身的性质 (晶型、粒径和表面状态) 对催化活性的影响外, 任何有利于提高电子-空穴对寿命的因素均可提高催化活性。人们通过改进制备工艺 (形貌、尺寸和表面结构控制) 和改性手段以延缓光生电子-空穴复合, 从而延长光生电子和空穴存在的寿命。改性的基本策略包括能带调控和表界面结构修饰两大类, 前者从物质结构的微观角度改变半导体的组成, 从而调控催化活性; 而后者则是通过表面修饰改变光生载流子的存活寿命, 从而调控催化剂的催化活性 (图 3)。

2.1 能带调控

半导体的能带结构决定其光吸收特性和氧化还原电位, 能带调控是设计构筑可见光响应光催化剂、提高其光能利用效率的一种有效策略。常用的方法有价带调控、导带调控和价带导带同时调控 (图 4)。

2.1.1 价带调控

大多数氧化物半导体的导带低端都略微低于 H₂O 的还原电位, 而价带则明显高于 H₂O 的氧化电位。因此, 考虑催化剂的稳定性, 提高价带顶部位置成为半导体能带调控普遍采用的一种途径。半导体

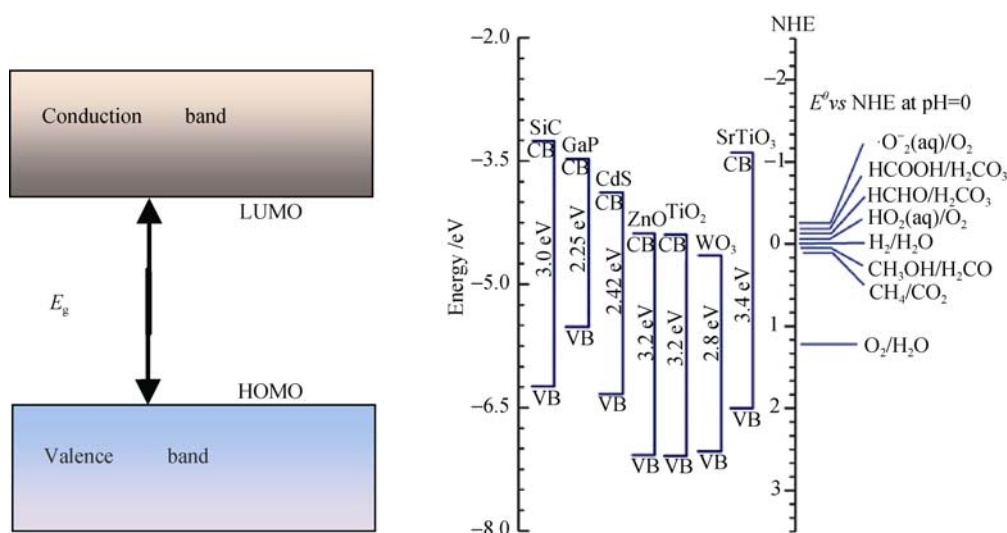


图 1 半导体光催化剂的带隙位置和水中不同物质的氧化还原电势 (pH=7)

Fig. 1 Band-edge position of semiconductor photocatalyst and various redox couples in water (pH=7)

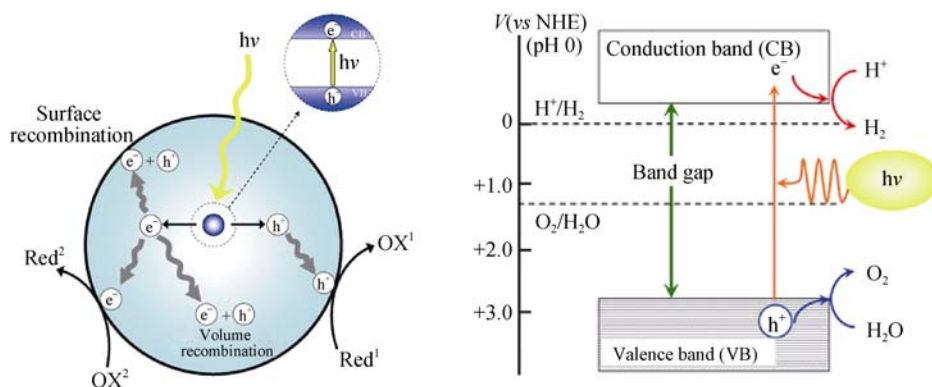
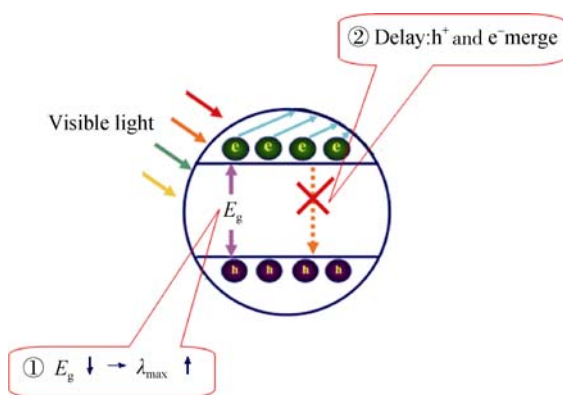
图 2 半导体的光催化机理示意图^[4]Fig. 2 Schematic illustration of basic mechanism of a semiconductor photocatalytic process^[4]

图 3 提高半导体光催化性能的基本思想

Fig. 3 Elementary ideology to improve photocatalytic activity of semiconductor

材料的光响应范围取决于其电子结构, 而其电子结构则与其化学组成、原子排布以及材料的物理尺寸密切相关。因此, 半导体催化材料的化学组成可通

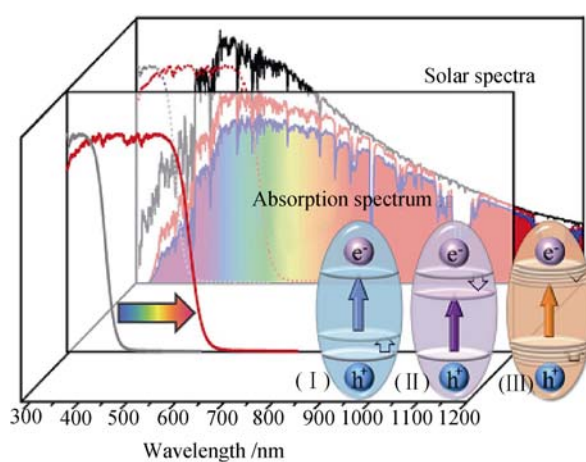


图 4 半导体带隙调控的三种策略

Fig. 4 Three strategies to narrow the band gap of semiconductor photocatalysts to match the solar spectrum

过掺杂手段进行调控。

金属离子掺杂 金属元素掺杂是通过在半导体

的导带和价带间引入掺杂能级, 这样导带电子就易于被杂质能级捕获, 从而降低电子-空穴对的复合几率, 延长载流子的寿命; 同时引入掺杂元素, 可使催化剂的吸收发生红移, 拓展光谱响应范围。Choi 等^[5]采用溶胶-凝胶技术制备了 21 种金属离子掺杂对 TiO_2 纳米催化剂, 并以还原氯仿和四氯化碳为模型反应, 发现金属离子掺杂能显著影响其催化活性、载流子的复合速率和表面电荷的传输速率, 其中 Fe^{3+} 、 Re^{5+} 、 Ru^{3+} 、 V^{3+} 、 Rh^{3+} 等离子均能提高催化剂的光催化活性, 其中 Fe^{3+} 效果最好, 而具有闭壳层电子构型的金属离子对催化剂的活性影响较小。Li 等^[6]发现 La^{3+} 离子掺杂能够抑制 TiO_2 的晶型转化, 提高其热稳定性、减小晶粒尺寸。Nagaveni 等^[7]制备了 W、V、Ce、Zr、Fe 和 Cu 离子掺杂的锐钛矿型 TiO_2 纳米催化剂, 发现固溶体的形成导致 TiO_2 中金属离子的掺杂浓度不会太高。可见, 并非所有的过渡金属离子掺杂都能提高光催化的效率, 只有电子结构和离子结构与半导体的晶型结构匹配的金属离子, 才可能形成有效的掺杂, 从而提高催化效率。

Soratin 等报道^[8], TiO_2 的电子存在处于低能区的 Op_σ 和 $\text{Ti}e_g$ 轨道作用形成 σ 键; Op_π 和 $\text{Ti}e_g$ 轨道作用形成 π 键, 处于中间能带; Op_π 轨道处于最高能量区域。在导带的底部由 $\text{Ti}d_{xy}$ 轨道的金属-金属相互作用形成 σ 键, 在导带的下部剩余 $\text{Ti}t_{2g}$ 和 Op_π 轨道形成反键轨道。Umebayashi 等^[9]采用密度泛函理论计算了过渡金属掺杂 TiO_2 的电子结构, 发现 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 掺杂 TiO_2 时, 形成的占据态位于掺杂元素能级附近, 随着掺杂原子数目的

增加, 形成的能态向低能态移动。Co 掺杂产生的新能态位于价带顶部, 而其它掺杂元素则产生中间态(图 5)。

非金属掺杂 2001 年, Asahi 等^[10]报道了氮替代少量晶格氧可使 TiO_2 的带隙变窄, 在不降低其紫外光活性的情况下可使 TiO_2 具有可见光活性。这一开创性的工作引起了国内外学者的广泛关注^[11-14], 非金属掺杂 TiO_2 被誉为“第三代光催化材料”。目前, 人们成功制备了非金属元素 B、C、N、F、S、Cl 和 Br 等掺杂 TiO_2 。Yin 等^[11]以 TiO_2 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 为原料, 经固相研磨并烧结得到 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 该催化剂具有良好的可见光响应活性, 在波长大于 510 nm 的光源照射下, 可使 NO 发生光催化氧化。Chen 等^[12]在氨气气氛中焙烧 TiO_2 得到 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 经烧结处理可提高其可见光响应活性和稳定性。Ohno 等^[13]以钛酸四正丁酯和硫脲为起始原料, 得到了 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$, 该催化剂对次甲基蓝具有可见光催化活性。

Asahi 等^[10]给出了非金属掺杂锐钛矿 TiO_2 的能带结构计算结果(图 6), 结果表明, C 掺杂在带隙中形成深势阱掺杂态。Nakano 等^[14]进一步证实, 在 C 掺杂 TiO_2 的导带下方有三个态, 大约在 0.86、1.30 和 2.34 eV 处, 2.34 eV 的键与 $\text{O}2p$ 价带混杂导致能带变窄。Lee 等^[15]认为 $\text{C}2p$ 位于 TiO_2 的带隙间, 但 $\text{C}2p$ 态和 $\text{O}2p$ 态相互作用太弱, 不会对带隙产生明显的影响。Di 等^[16]发现, N 掺杂 TiO_2 中 $\text{N}2p$ 正好位于 $\text{O}2p$ 的上方, 在锐钛矿 TiO_2 中, 这些掺杂态导致其带边吸收“红移”至可见光区。S 掺杂产生与 N 掺杂类似的带隙窄化, $\text{S}3p$ 态和价带的混合使价带变宽, 导致带隙变窄。当 S 以 S^{4+} 态存在时, S 可取

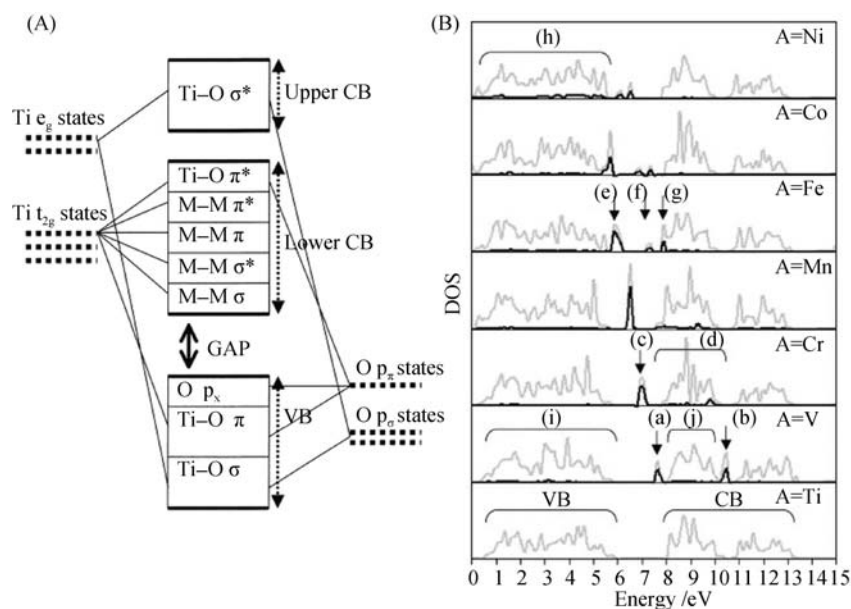


图 5 (A) TiO_2 的成键图和(B)金属离子掺杂 $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A}=\text{V}$ 、Cr、Mn、Fe、Ni)的态密度分布^[9]

Fig. 5 (A) Bonding diagram of TiO_2 and (B) DOS of metal-doped $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A}=\text{V}$ 、Cr、Mn、Fe、Co、or Ni)^[9]

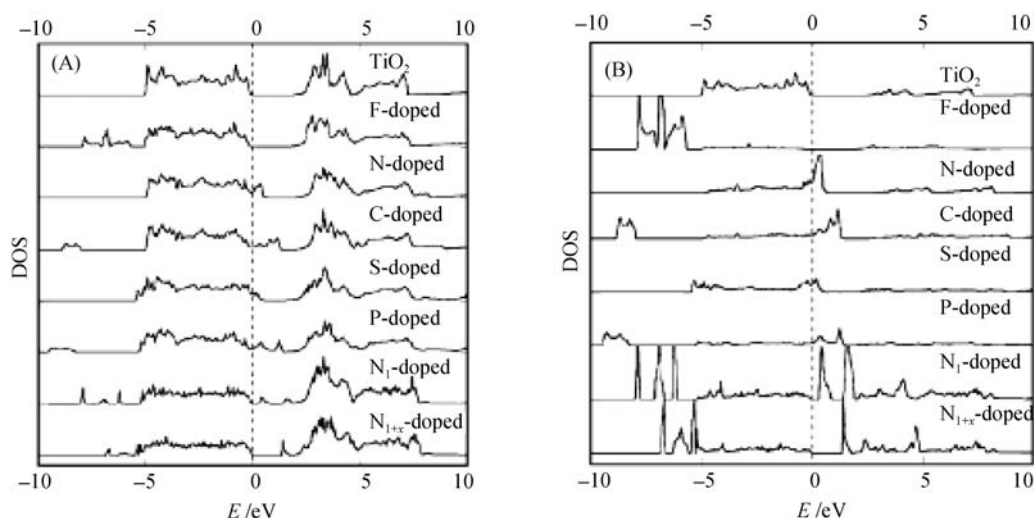


图 6 (A)掺杂 TiO₂ 的总态密度分布和(B)阴离子取代锐钛矿型 TiO₂ 的氧原子态密度分布^[10]

Fig. 6 (A) Total DOSs of doped TiO₂ and (B) DOSs of the dopants anion located at a substitutional site for O atom in the anatase TiO₂ crystal^[10]

N_i-doped stands for N doping at an interstitial sites, and N_{1-x}-doped stands for doping at both substitutional and interstitial sites

代 Ti⁴⁺, S 的 3s 态正好位于 O2p 态的上方, S3p 态对导带有贡献(图 7A)^[17]; 当 F 取代 TiO₂ 晶格的 O 原子时, F2p 态位于 O2p 态的下方, 不出现任何混杂现象(图 7B)^[18]。F 掺杂可以看作形成了 O 空位, 导致带隙减小, 从而提高可见光响应。

元素掺杂对催化剂的光吸收特性的影响 过渡金属离子掺杂可以引起催化剂的带边“红移”, 这是由于掺杂元素的 d 轨道和 TiO₂ 的导带或价带电子之间发生电荷转移引起的。文献[19]报道, 过渡金属元素 Cr 掺杂可使 TiO₂ 的吸收边向可见光区大幅移动。非金属元素掺杂催化剂吸收边也向长波方向移动。Burda 等^[20]报道, N 掺杂使 TiO₂ 的吸收边从 380 nm 红移至 550 nm。S 掺杂 TiO₂ 纳米材料在 400~600 nm 之间有强的带状吸收^[18]。Livraghi 等^[21]认为, N 掺杂 TiO₂ 结构不包含有独立的 N 原子杂质中心, 可见光吸收是由于电子从定域态 N 原子向导带跃迁引起的。由此可见, 非金属掺杂半导体的吸收光谱的“红

移”是由掺杂导致催化剂电子结构的改变所致^[14, 22]。

2.1.2 导带调控

尽管价带调控可以拓宽催化剂的光谱响应范围, 但导带位置调控在半导体光催化还原 H₂O 和 O₂ 的过程具有重要意义。当导带能级比较适中时, 光生电子能够还原 H⁺产生 H₂, 或者与 O₂ 化合形成•O₂⁻自由基, •O₂⁻自由基具有较强的氧化性, 可分解有机污染物。利用周期表中原子序数较小的元素取代碱金属或碱土金属元素可以有效降低半导体的导带^[23-25]。Sato 等^[26]系统研究了铟酸盐和铋酸盐的导带调控变化, 如 AInO₂(A=Li, Na)、NaSbO₃、MIn₂O₄(M=Ca, Sr)、M₂Sb₂O₇(M=Ca, Sr)和 CaSb₂O₆。具有 d¹⁰ 电子结构的阳离子也可用于导带调控。Zou 课题组^[27]制备了 IIIA 族元素取代的系列 Bi₂MNbO₇ 催化剂(M=Al, Ga, In), 探讨了取代元素对催化剂的电子结构和光催化分解水活性的影响。这些催化剂都具有紫外光响应活性, 因为碱土金属元素和 IIIA

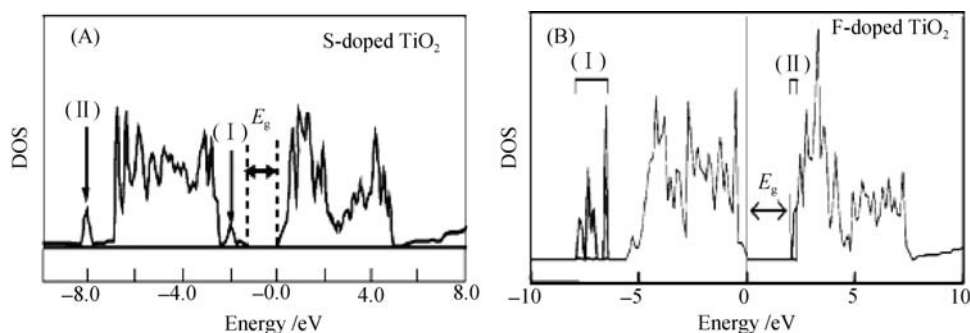


图 7 (A)S 掺杂 TiO₂ 的总态密度分布和(B)F 掺杂 TiO₂ 的总态密度分布^[18]

Fig. 7 (A) Total DOS of S-doped TiO₂ and (B) total DOS of F-doped TiO₂^[18]
E_g indicates the band gap energy. The impurity states are labeled (I) and (II)

族元素的还原电位比 H_2O 要负。因此, 将这些元素和窄带隙的氧化物(如 Ag_2O 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O)结合, 有助于提高催化剂的可见光响应活性。Ouyang 等^[28]制备了系列 $\alpha\text{-AgMO}_2$ 和 $\beta\text{-AgMO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In), 该类催化剂的导带主要由 $\text{Ag}5s5p$ 和 $\text{M}sp$ 态组成, 而价带则由 $\text{Ag}4d$ 和 $\text{O}2p$ 态组成。当催化剂 $\alpha\text{-AgMO}_2$ 中的 M 依次为 Al 、 Ga 、 In 时, 其价带较接近而导带差异明显, 导带的最低值下降, 导致催化剂的可见光吸收能力增强, 但会抑制还原电位, 两方面的因素导致 $\alpha\text{-AgGaO}_2$ 的光催化活性最高(图 8)。Yi 等^[29-30]利用非金属元素 P 的 $3s3p$ 态调控导带相对较低的 Ag_2O 获得了 Ag_3PO_4 光催化剂, 发现 Ag_3PO_4 表现出非常高的光催化活性, 可见光照射下可以有效降解有机染料, 且该催化剂可氧化 H_2O 产生 O_2 , 可见光催化的量子效率高达 80%(见图 9)。

2.1.3 价带和导带同时调控

光催化剂的带隙可通过降低导带、提高价带来实现, 也可同时调控价带和导带来实现。但是, 这些调控策略有时会抑制半导体的氧化还原电位。元素掺杂有时难以准确调控半导体的电子结构和光吸收特性, 所以制备固溶体同时调控导带和价带具有重

要意义。

Domen 课题组^[31]制备了新颖的 $(\text{ZnO})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 光催化材料, 该催化剂具有良好的可见光催化活性。该催化剂的导带底部为 $\text{Ga } 4s4p$ 态, 而价带顶部由 $\text{N } 2p$ 和 $\text{ZnO } 3d$ 态组成(图 10), 电子 p - d 态间排斥力导致带隙变窄。Ye 课题组^[32]制备了系列 $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 固溶体, 通过改变 IIIA 主族元素 Al 和 Ga 的比例可以连续改变固溶体的价带, 使其在 2.19 ~ 2.83 eV 之间变化。当 $x = 0.4$ 时, 光催化活性最高, 分别比 $\beta\text{-AgAlO}_2$ 和 $\beta\text{-AgGaO}_2$ 高 35 倍和 63 倍。 $\beta\text{-AgAl}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_2$ 的电子结构提供了光吸收和氧化还原点之间的均衡, 它对异丙醇的光催化降解活性远高于 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 对异丙醇的光催化降解的量子产率高达 37.3%(见图 11)。

2.2 表面结构修饰

对于只能吸收紫外光而被激发的宽带隙半导体, 可采用带隙较窄的光催化剂作为敏化剂, 这些材料包括窄带隙无机半导体材料、金属和有机染料。宽带隙半导体表面敏化策略的关键是电荷可以有效地从敏化剂的激发态转移至催化剂的导带, 所以敏化剂和半导体电子结构的匹配是设计表面敏化的出发点。

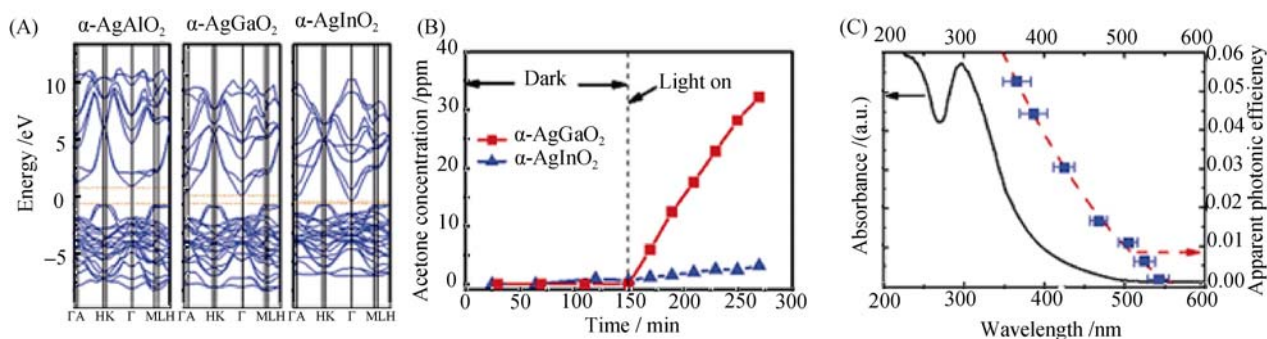


图 8 系列 $\alpha\text{-AgMO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In) 催化剂的电子结构和光催化活性比较^[28]

Fig. 8 Serial electronic structures of $\alpha\text{-AgMO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In) and comparison of their photo catalytic activity (A) Electronic structures of $\alpha\text{-AgMO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In), (B) Photocatalytic degradation of isopropanol using $\alpha\text{-AgGaO}_2$ and $\alpha\text{-AgInO}_2$ under visible light irradiation (400 nm < λ < 520 nm) and (C) Apparent photonic efficiency of acetone evolution using $\alpha\text{-AgGaO}_2$ for various wavelength ranges within the UV-visible absorption spectrum^[28]

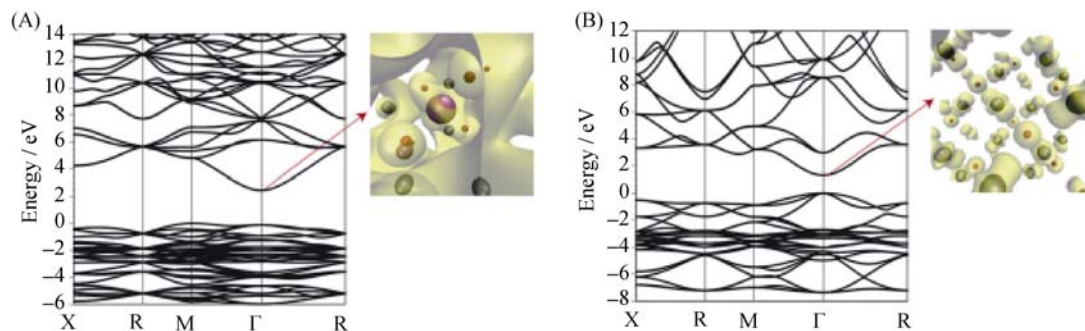


图 9 Ag_3PO_4 (A) 和 Ag_2O (B) 的能带结构^[29]

Fig. 9 Energy band structures for (A) Ag_3PO_4 and (B) Ag_2O

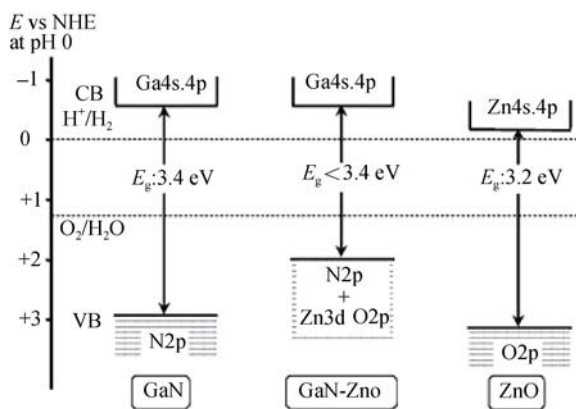


图 10 GaN、ZnO 和固溶体 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{GaN})_x$ 的能带结构示意图^[31]
Fig. 10 Schematic illustration of band structures of GaN and ZnO, and their solid solution^[31]

2.2.1 有机染料敏化

半导体的表面修饰是开展较早的研究领域, 有机敏化剂被广泛用于半导体的表面改性。当有机染料分子激发态电势比半导体的导体带电势更负时, 染料分子就可以将光生电子注入半导体的导带, 然后再转移给吸附在催化剂表面的受主(图 12)。因此,

通过染料敏化可以有效地拓展半导体光催化剂的可见光响应范围。染料敏化半导体被广泛用于燃料敏化太阳能电池(DSSCs)^[33]、光催化分解水制氢气和有机污染物光催化降解等领域^[34-35]。

目前, 文献报道的可用于半导体表面敏化的有机染料主要有具有低激发态的过渡金属配合物, 如噻啉配合物、酞菁、金属卟啉等, 其金属中心包括 Ru(II)、Zn(II)、Mg(II)、Fe(II)和 Al(III), 配体主要包括含有氮杂环的 π 键体系^[34-36]。有机染料分子的特定官能团通过各种作用力链接在半导体纳米粒子的表面。但是, 有机染料表面敏化存在自身缺陷: ①链接在半导体表面的有机染料占据一定的表面活性位, 影响光催化效率的提高; ②有机染料分子与半导体表面链接的作用力比较弱, 吸附于半导体表面的染料分子易于流失。因此, 从半导体催化剂的能带结构出发, 寻找高稳定性的敏化剂是该领域研究的热点。

2.2.2 半导体耦合

从半导体光催化机理出发, 高效的电荷分离和传输、低电子-空穴复合率是光催化剂具有高活性的

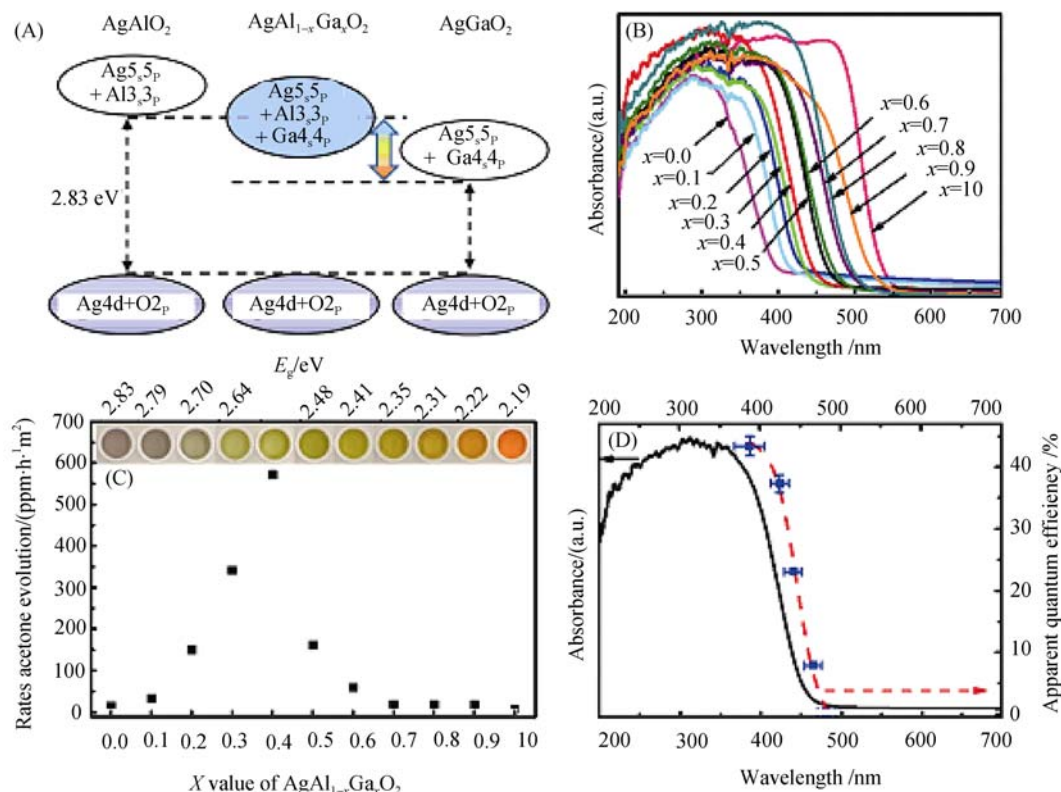


图 11 固溶体 AgAlO_2 、 AgGaO_2 和 $\text{AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 的能带结构示意图(A), 固溶体 $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 吸收光谱(B), 丙酮产生速率、带隙以及 $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 的颜色随组成的变化(C)和异丙醇在 $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 上降解的表现量子产率(D)^[32]
Fig. 11 (A) Schematic electronic structures of AgAlO_2 , AgGaO_2 and $\text{AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ solid solutions; (B) UV-visible absorption spectra of $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ solid solutions; (C) Rate of acetone evolution, band-gap, and color of $\beta\text{-AgAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ as a function of x ; (D) Apparent quantum efficiency of IPA photodegradation over $\beta\text{-AgAl}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_2$ in various wavelength ranges within the V-visible absorption spectrum^[32]

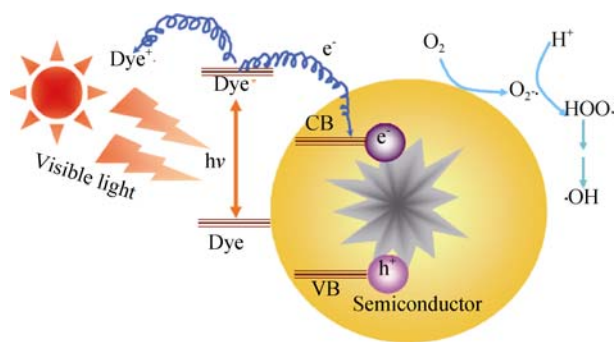


图 12 染料分子敏化剂的激发过程

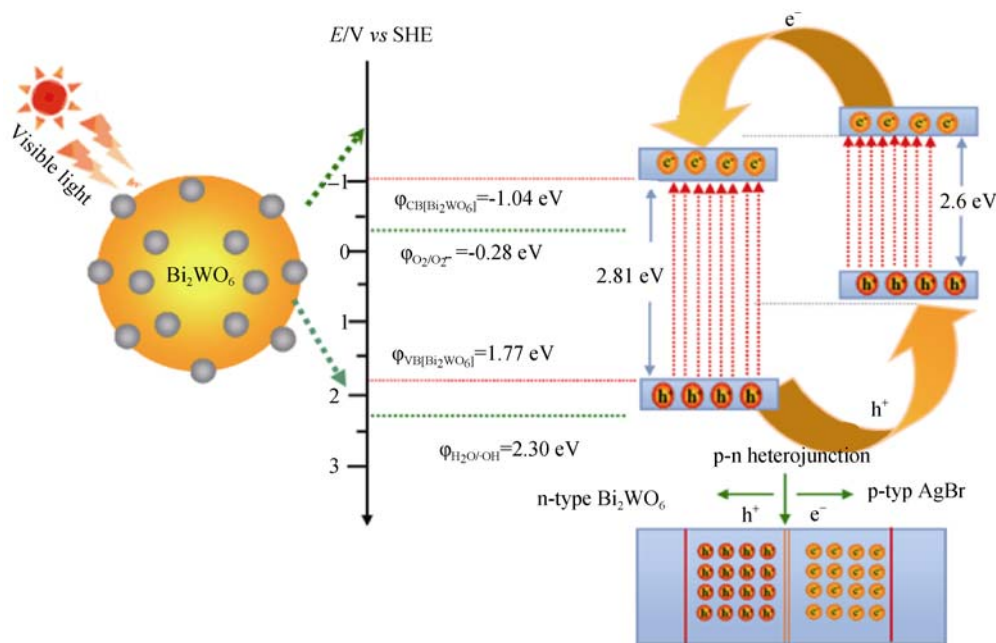
Fig. 12 Excitation process of dye molecule sensitizer

关键。任何一种有利于电荷分离和传输的方法均可用于提高催化剂的活性。窄带隙半导体表面耦合是用于提高宽带隙半导体可见光催化性能的一种重要策略,二者可形成异质结,这有利于提高电荷分离度,拓展体系光激发的能量范围,为提高光催化反应过程提供了一个便捷的途径。两种能带结构匹配的半导体材料,可以在其表界面处形成高电荷转移效率的异质结。Sant 等^[37]发现,量子尺寸效应在 CdS-TiO₂复合催化剂内部电子转移过程中起决定性作用,电子由 CdS 的激发态向 TiO₂ 转移过程中依赖于 TiO₂ 纳米粒子的尺寸,只有当 TiO₂ 纳米粒子的尺寸 > 1.2 nm 时,其导带才位于 CdS 纳米粒子的下方,只有这样电荷转移才能进行。Robel 等^[38]将 CdSe 纳米粒子嫁接在 TiO₂ 纳米粒子的表面,在可见光激发下,电子可从 CdSe 纳米粒子注入 TiO₂ 纳米晶。

近期,本课题组采用简单的沉淀-沉积法成功将 AgBr 量子点沉积在三维介孔结构的 Bi₂WO₆ 微球的片层结构上,获得了高效的 p-n 异质结催化材料(图 13)^[39]。在光照条件下 AgBr 和 Bi₂WO₆ 的价带电子均可被激发至导带,同时在价带上留下空穴,二者的能带结构特点决定了 AgBr 的导带电子易于注入 Bi₂WO₆ 的导带,而 Bi₂WO₆ 的价带空穴则向 AgBr 的价带移动,这样在二者的接触界面上就可以形成特殊的 p-n 结结构,产生的内建电场有利于光生电子-空穴对的分离。构筑异质结构的关键是两种组分的能带结构要匹配,两种组分的协同效应既可拓宽半导体催化剂的光谱响应范围,又可以提高光生载流子的寿命,异质结体系的构筑已成为光催化领域新的研究热点^[40-43]。

2.2.3 贵金属沉积

在半导体的表面沉积适量的金属纳米粒子(如 Pt^[44]、Pd^[45]、Ag^[46]和 Au^[47]等)可有效地提高其光催化活性。Kawahara 等^[46]提出了 Ag 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子界面处的电荷分离机理,发现可见光激发下电子从 Ag 纳米粒子向 O₂ 分子转移起到非常关键的作用,激发态的电子经过非激发态的 Ag/TiO₂ 经 Ag 纳米粒子向 O₂ 分子转移,当用 Pt 代替 Ag,这种电子转移速度加快。Tian 等^[47]发现,可见光照射下 Au 纳米粒子负载介孔纳米 TiO₂ 阴极电势发生改变,且有阳极电流产生;在开路和短路条件下 Au/TiO₂ 体系的吸收光谱与 Au 纳米粒子吻合,

图 13 AgBr/Bi₂WO₆ 异质结的能带结构^[39]Fig. 13 Energy band structure of AgBr/Bi₂WO₆ heterojunction^[39]

光照条件下,Au纳米离子被激发,激发电子从Au纳米粒子向TiO₂的导带转移,同时溶液中的电子供体转移电子给Au纳米粒子以弥补Au纳米粒子因转移而缺失的电子。

近期,本课题组^[48]采用光还原技术成功制备了Ag纳米粒子表面修饰的Bi₂WO₆,并采用PL谱辅助解释电子-空穴在半导体表面的分离、迁移过程,有利于理解Ag负载Bi₂WO₆的光催化活性增强机制;当Ag负载Bi₂WO₆光催化剂被光照射时,电子从其价带激发至导带,而表面负载的Ag纳米粒子作为电子的受体可有效抑制光生电子(E_{cb})和空穴(E_{vb})的复合,从而有效提高Bi₂WO₆的活性(图14)。此外,贵金属性质稳定,所得催化剂重复使用性能良好,且表面沉积技术成熟,贵金属表面修饰成为半导体表面修饰的一种重要技术。

3 结束语

迄今为止,半导体改性技术已有大量文献报道。

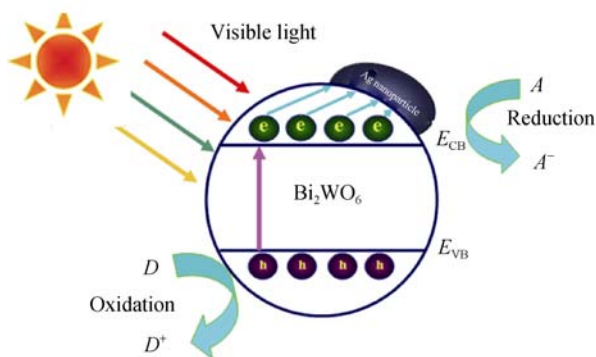
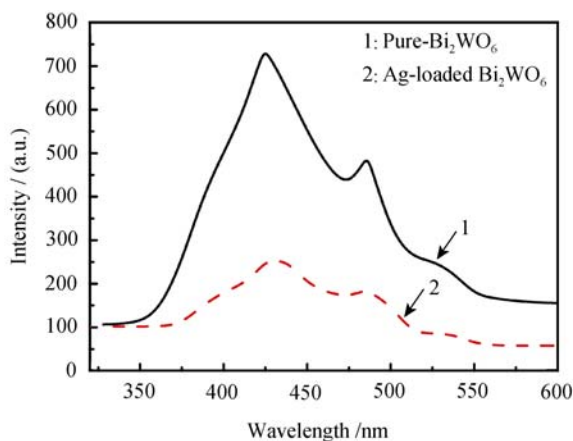


图14 Ag负载Bi₂WO₆光催化剂的光催化活性增强机理^[48]
Fig. 14 Photocatalytic activity enhancement of Ag-loaded Bi₂WO₆^[48]
(Left: room temperature photoluminescence (PL) spectra of Bi₂WO₆ (a), and Ag-loaded Bi₂WO₆ nanoarchitecture, $\lambda_{excitation}=300$ nm; Right: Energy band diagram and photocatalytic scheme of the Ag-loaded Bi₂WO₆)

本文主要从光催化剂的能带结构调控研究进展进行了综述。如何将能带结构调控(掺杂改性)、表面修饰(半导体复合、敏化)等与催化材料的特定形貌、分级结构等结合起来,从而提高催化剂的可见光光催化性能,乃至设计构筑具有紫外-可见-近红外全谱响应的光催化材料,并有效拓展他们在实际领域中的应用,仍然是个挑战。因此,半导体材料的改性需从理论和实验两方面进行,要结合材料的调控手段对材料的组成、微结构如形貌、表面状态、晶面、电子结构等进行调节,实现与其表面相关的物理、化学性质调控,改善材料性能,进一步揭示半导体催化材料的形貌尺寸、能带结构等与光电转换性能之间的构效关系,从而为解决能源和环境问题提供新途径。

总之,为了进一步提高半导体的光电转换效率,从半导体催化材料的改性策略出发,设计合成能被可见光、近红外光激发、高效光致电子-空穴分离和传输效率、低载流子复合率的半导体催化材料是一个值得深入研究的课题。如何从半导体材料的基本改性策略出发,围绕能带结构以功能为导向,提出新构思,设计新结构,采用新的科学思想和制备方法,设计、构建新型、高效的半导体催化材料,并从分子水平研究材料的制备、光电转换机理,仍是科学工作者所面临的任务。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.
- [2] CAREY J, LAWRENCE J, TOSINE H B. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension. *Bull. Environ. Contamin. Toxi.*, 1976, **16**(6): 697-701.
- [3] FRANK S, BARD A. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**(1): 303-304.
- [4] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503-6570.
- [5] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. Effect of metal-ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum-sized TiO₂ particles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**(10): 1091-1092.
- [6] LI F B, LI X Z, HOU M F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control. *Appl. Catal. B* 2004, **48**(3): 185-194.
- [7] NAGAVENI K, HEGDE M S, MADRAS G. Structure and photocatalytic activity of Ti_{1-x}M_xO_{2+δ} (M=W, V, Ce, Zr, Fe and Cu) syn-

- thesized by solution combustion method. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108(40)**: 20204–24212.
- [8] SORANTIN P I, SCHWARZ K. Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorg. Chem.*, 1992, **31(4)**: 567–576.
- [9] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, ITOH H, *et al.* Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, 2002, **63(10)**: 1909–1920.
- [10] ASahi R, MORIKAWA T, OHWAKL T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293(5528)**: 269–271.
- [11] YIN S, ZHANG Q, SAITO F, *et al.* Preparation of visible-activated titania photocatalyst by mechanochemical method. *Mater. Letters*, 2003, **32(4)**: 358–359.
- [12] CHEN X, WANG X, HOU Y, *et al.* The effect of post-nirgridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible-light irradiation. *J. Catal.*, 2008, **255(1)**: 59–67.
- [13] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chem. Lett.*, 2003, **32(4)**: 364–365.
- [14] NAKANO Y, MORIKAWA T, OHWAKI T, *et al.* Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87(5)**: 052111–1–3.
- [15] LEE J Y, PARK J, CHO J H. Electronid properties of N- and C-doped TiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87(1)**: 011904–1–3.
- [16] DI V C, Pacchion G, Selloni A, *et al.* Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by ERR spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(23)**: 11414–11419.
- [17] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, YAMAMOTO S, *et al.* Sulf-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93(9)**: 5156–5160.
- [18] YAMAKI T, UMEBAYASHI T, SUMITA T, *et al.* Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technology. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater.*, 2003, **206**: 254–258.
- [19] YU J C, LI G S, WANG X C, *et al.* An ordered cubic Im3m mesoporous Cr-TiO₂ visible light photocatalyst. *Chem. Commun.*, 2006, **25**: 2717–2719.
- [20] BURDA C, LUO Y B, CHEN X B, *et al.* Enhanced nitrogen doping TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters*, 2003, **3(8)**: 1049–1051.
- [21] LIVRAGHI S, PAGANINI M C, GIAMELLO E, *et al.* Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128(46)**: 15666–15671.
- [22] KUMAR S, BARUAH A, TONDA S, *et al.* Cost-effective eco-friendly synthesis of novel and stable N-doped ZnO/g-C₃N₄ core-shell nanoplates with excellent visible-light responsive photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6(9)**: 4830–4842.
- [23] TANG J W, ZOU Z G, YE J H. Effect of substituting Sr²⁺ and Ba²⁺ for Ca²⁺ on the structural properties and photocatalytic behaviors of CaIn₂O₄. *Chem. Mater.*, 2004, **16(9)**: 1644–1649.
- [24] YIN J, ZOU Z G, YE J H. A novel series of the new visible-light driven photocatalysts MCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (M=Ca, Sr, Ba) with special electronic structures. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107(21)**: 4936–4941.
- [25] ZHANG W F, TANG J W, YE J H. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M=Ca, Sr, and Ba). *J. Mater. Res.*, 2007, **22(7)**: 1859–1871.
- [26] SATO J, KOBAYASHI H, SAITO N, *et al.* Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AInO₂ (A=Li, Na) with d¹⁰ configuration. *J. Photochem. Photobio. A*, 2003, **158(2/3)**: 139–144.
- [27] ZOU Z G, YE J H, ARAKAWA H. Substitution effects of In³⁺ by Al³⁺ and Ga³⁺ on the photocatalytic and structural properties of the Bi₂InNbO₇ photocatalyst. *Chem. Mater.*, 2001, **13(5)**: 1765–1769.
- [28] OUYANG S X, KIKUGAWA N, CHEN D, *et al.* A systematical study on photocatalytic properties of AgMO₂ (M=Al, Ga, In): effects of chemical compositions, crystal structures, and electronic structures. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(4)**: 1560–1566.
- [29] BI Y P, OUYANG S X, UMEZAWA N, *et al.* Facet effect of single-crystalline Ag₃PO₄ sub-microcrystals on photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(17)**: 6490–6492.
- [30] BI Y P, HU H Y, JIAO Z B, *et al.* Two-dimensional dendritic Ag₃PO₄ nanostructures and their photocatalytic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 14486–14488.
- [31] MAEDA K, DOMEN K. Solid Solution of GaN and ZnO as a stable photocatalyst for overall water splitting under visible light. *Chem. Mater.*, 2010, **22(3)**: 612–623.
- [32] OUANG S X, YE J H. β-AgAl_{1-x}Ga_xO₂ solid-solution photocatalysts: continuous modulation of electronic structure toward high-performance visible-light photoactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(20)**: 7757–7763.
- [33] HARA K, SATO T, KATOH R, *et al.* Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15(2)**: 246–252.
- [34] ABE R, SAYAMA K, SUGIHARA H. Development of new photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ using two different semiconductor photocatalysts and a shuttle redox mediator IO₃⁻/I⁻. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(33)**: 16052–16061.
- [35] MATSUMOTO Y, UNAL U, TANAKA N, *et al.* Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177(110)**: 4205–4212.

- [36] MAEDA K, KURIKI R, ZHANG M W, *et al.* The effect of the pore-wall structure of carbon nitride on photocatalytic CO₂ reduction under visible. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(36)**: 15416–16151.
- [37] SANT P A, KAMAT P V. Inter-particle electron transfer between size quantized CdS and TiO₂ semiconductor nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4(2)**: 198–203.
- [38] ROBEL I, SUBRAMANIAN V, KUNO M, *et al.* Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128(7)**: 2385–2393.
- [39] WANG D J, GUO L, ZHEN Y Z, *et al.* AgBr quantum dots decorated mesoporous Bi₂WO₆ architectures with enhanced photocatalytic activities for methylene blue. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(30)**: 11716–11727.
- [40] YU J G, WANG S H, LOW J X, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(39)**: 16883–16890.
- [41] LI Y J, CAO T P, SHAO C L, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of γ -Bi₂O₃/TiO₂ composite fibers. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(7)**: 687–692.
- [42] MEI Z W, OUYANG S X, TANG D M, *et al.* An ion-exchange route for the synthesis of hierarchical In₂S₃/ZnIn₂S₄ bulk composite and its photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Dalton Trans.*, 2013, **42(8)**: 2687–2690.
- [43] JIANG D L, CHEN L L, XIE J M, *et al.* Ag₂S/g-C₃N₄ composite photocatalysts for efficient Pt-free hydrogen production. The co-catalyst function of Ag/Ag₂S formed by simultaneous photodeposition. *Dalton. Trans.*, 2014, **43(12)**: 4878–4885.
- [44] LIN F, WANG D E, JIANG Z X, *et al.* Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO₄ with dual co-catalyst Pt and RuO₂ under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**: 6400–6406.
- [45] DENG D S, YANG Y, GONG Y T. Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. *Green Chem.*, 2013, **15(9)**: 2525–2531.
- [46] KAWAHARA K, SUZUKI K, OHKO Y, *et al.* Electron transport in silver semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7(22)**: 3851–3855.
- [47] TIAN Y, TATSUMA T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127(20)**: 7632–7637.
- [48] WANG D J, XUE G L, ZHEN Y Z, *et al.* Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi₂WO₆ nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(11)**: 4751–4758.