

文章编号:1674-9669(2020)04-0014-09 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.04.003

引文格式:张振民,贾静雯,张梦凡,等.双钙钛矿光催化剂材料研究进展[J].有色金属科学与工程,2020,11(4):14-22.

双钙钛矿光催化剂材料研究进展

张振民^{1,2}, 贾静雯^{1,2}, 张梦凡^{1,2}, 刘珍², 余长林², 杨凯¹

(1.江西理工大学化学化工学院,江西 赣州 341000;2.广东石油化工学院化学工程学院,广东 茂名 525000)

摘要:钙钛矿材料具有化学结构稳定、种类繁多、可调性好等优点,目前广泛应用于光催化技术。然而,简单钙钛矿在光催化应用上存在光吸收效果差、带隙较大、耐湿性差等缺点。研究发现双钙钛矿相较于简单钙钛矿具有更好的稳定性、更复杂的原子环境和更大的组成空间,可以容纳高价元素等,因此,双钙钛矿得到更加深入的研究。主要叙述了近年来双钙钛矿型光催化剂的研究进展,分别对有序双钙钛矿、无铅卤化物双钙钛矿、复杂双钙钛矿、氧缺陷双钙钛矿等光催化剂的研究进展进行了总结,并对双钙钛矿光催化反应机理进行了分析,认为双钙钛矿可以有效提高电子-空穴的分离效率,改善催化剂的晶体结构和光吸收性能,实现光催化性能的调控。最后对双钙钛矿光催化剂的发展和研究方向提出了展望。

关键词:钙钛矿;光催化;双钙钛矿;可见光

中图分类号:TF823;TD982 **文献标志码:**A

Research progress of double perovskite photocatalyst materials

ZHANG Zhenmin^{1,2}, JIA Jingwen^{1,2}, ZHANG Mengfan^{1,2}, LIU Zhen², YU Changlin², YANG Kai¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: Perovskite materials have some distinct advantages, e.g. stable chemical structure, abundant types, good adjustability. Therefore, perovskite materials are widely used in photocatalysis technology. However, simple perovskites are confronted with some shortcomings such as poor light absorption, large band gap, and poor moisture resistance in photocatalytic applications. Recent investigations show that compared with simple perovskites, double perovskites have better stability, more complex atomic environments, larger composition space, and can accommodate high-valence elements. Therefore, the double perovskites have aroused intensively studied. This paper mainly described the research progress of double perovskite photocatalysts in recent years, including the ordered double perovskite, lead-free halide double perovskite, complex double perovskite, oxygen-deficient double perovskite and so on. The photocatalytic mechanism of the double perovskite was introduced and analyzed. Double perovskite effectively promotes photo-generated electron-hole separation through improving the crystal structure and absorption properties of catalysts. Thus, the photocatalytic activity

收稿日期:2020-03-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21567008,21707055);广东省珠江学者特聘教授资助计划(2019);江西省主要学科学术带头人(20172BCB22018);广东省自然科学基金(2019A1515011249);广东省高等学校重点研究项目(自然)(2019KZDXM010)

通信作者:余长林(1974—),男,教授,主要从事纳米催化材料研究与光催化技术及其应用。E-mail:yuchanglinjx@163.com

is expected to be increasing easy. Finally, the research direction and prospect of double perovskite photocatalysts were proposed.

Keywords: perovskite; photocatalysis; double perovskite; visible light

当前,全球面临严重的能源危机和环境污染问题,光催化技术具有将太阳能转化为氢能等化学能和降解环境污染物的潜在应用前景,近年来,引起广大科研工作者的关注^[1-6]。

常见的半导体光催化材料有铁基化合物^[7-10]、钛基化合物^[11-13]、铋基化合物^[14-15]、锌基化合物^[16-19]、银基化合物^[20-21]等。其中, TiO_2 是研究最广泛的一种光催化剂。 TiO_2 具有较高的光催化活性和稳定性、成本低、无毒性。然而,它具有较宽的带隙(3.2 eV),只能接收太阳光中 2%~3% 的能量,这极大地限制了自然光或者人造可见光的使用^[22]。

因此,开发能被可见光激发的新型光催化材料是非常迫切的。钙钛矿型半导体是一类非常具有潜力的光催化剂。Domen 等首次报道了负载了助催化剂 NiO 的钙钛矿 SrTiO_3 ,可在紫外光下光解水^[23]。近期随着研究不断深入,在能源和环境上的应用不断取得突破^[24-28]。Parida 等采用溶胶凝胶自燃法合成了具有正交钙钛矿结构的 LaFeO_3 ,500 °C 活化的 LaFeO_3 ,在可见光条件下 H_2 和 O_2 的生成速率分别为 1 290 $\mu\text{mol/h}$ 和 640 $\mu\text{mol/h}$ ^[29]。Lu 等通过水热法合成了一系列的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体, $x=0.4$ 时,其光催化效果最好,在可见光照射下,析氢速率为 50 $\mu\text{mol/h}$,对应的表观量子效率为 0.63%^[30]。Yadav 等通过水热法制备了四方 BaTiO_3 ,在紫外光照射 120 min,水杨酸的降解率达 51%^[31]。

作为光催化材料,钙钛矿有几个明显的优势:①钙钛矿可以提高有利的能带边缘电位,允许各种光致反应。例如,与二元氧化物相比,钙钛矿有足够的阴极导带(CB)能量用于光催化析氢反应;②晶格中的 A 位和 B 位阳离子可以为改变能带结构以及扩展光电物理性质提供机会。在双钙钛矿 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 中, B 位的 2 种阳离子的化学计量占位对可见光催化是有利的;③一些研究表明,将铁电或压电等效应与光催化效应结合起来更有利于光催化活性的提高^[32]。

单钙钛矿被认为是一类原子排列简单的活性催化剂,双钙钛矿是一种以阳离子有序为特征的钙钛矿亚类,是单钙钛矿的新兴替代品,表现出类似或更好的性能^[33]。Hu 等通过葡萄糖溶胶-凝胶法制备了 LaFeO_3 和 $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$,并且证实了 $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ 的光催化活性比 LaFeO_3 高^[34]。所以,双钙钛矿材料具有巨大的光催化潜力。

另外,双钙钛矿及其衍生物由于元素组成多样,晶体结构丰富,有利于合成与改性;钙钛矿的化合价、化学计量数以及空位非常丰富,可以选择性的调控性质^[35]。本文综述了有序双钙钛矿、复杂双钙钛矿、氧缺陷双钙钛矿等不同类型的钙钛矿材料及其在光催化领域的研究进展。

1 半导体光催化

1.1 光催化反应机理

当光照强度大于或等于半导体的禁带宽度 E_g (价带与导带之间的能量差)时,价带电子受到激发跃迁至导带,产生光生电子(e_{cb}^-),同时价带上产生空穴(h_{vb}^+)。光生电子与催化剂表面的 O_2 结合生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),空穴与 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 结合生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),超氧自由基和羟基自由基是光催化反应中的活性物质。双钙钛矿 LaSmMnNiO_6 光催化降解苯酚的机理如图 1^[36]。

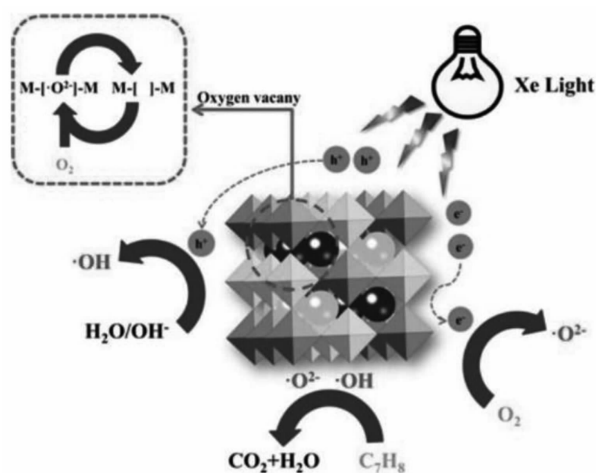


图 1 LaSmMnNiO_6 光催化降解苯酚的反应机理示意^[36]

Fig. 1 The photocatalytic mechanism for C7H8 degradation over LaSmMnNiO_6 ^[36]

1.2 影响半导体光催化的主要因素

1.2.1 光吸收效率

光吸收效率对于光催化具有重要影响。通过元素的掺杂改性可以在禁带和导带之间产生杂质能级,可见光照射时,电子从新的能级跃迁至导带上,禁带带隙变窄,吸收光谱红移,实现可见光响应^[37]。钙钛矿材

料在全波段光谱通常具有高效吸收能力。光吸收的性质主要由导带与价带间的电子跃迁和和它们之间联合态密度决定^[38]。可以通过改变催化剂结构来实现增强其对可见光的吸收,如采用纳米结构或者多孔结构,增大光捕获面积,而且还可以缩小光生载流子的扩散距离。

1.2.2 能带间隙

不同钙钛矿型半导体带隙不同,带隙的大小直接影响电子跃迁,进而影响其光催化活性。Castelli 等^[39]计算了 240 种钙钛矿型半导体催化剂(ABX_3 , $A=Cs$, CH_3NH_3 , $H(CNH_2)_2$; $B=Sn, Pb$; $X=Cl, Br, I$)的带隙,计算结果表明,带隙与电负性和晶格常数密切相关,催化剂的带隙随组成物种的电负性增加而增大,随体系晶格常数的增加而减小。用 $MA(CH_3NH_3^+)$ 或 $FA(HC(NH_2)_2^+)$ 替代 Cs 会导致钙钛矿体积增大,从而增大带隙,此外,八面体的倾斜也会导致间隙的变化。通过改变钙钛矿的化学组成,可以将其带隙调整到理想的区域,进而改变其光催化性能。

1.2.3 载流子迁移效率

由于光生电子和空穴复合速度非常快,若要使吸收的光子有效的转变为化学能,则要提高光生载流子的迁移效率和分离效率。减少材料内部的复合中心是提高载流子分离效率的有效措施。具有良好结晶度的材料内部缺陷少,且晶粒尺寸较小,可以有效减少材料内部光生电子与空穴的复合。当晶粒尺寸小于电子或空穴的扩散距离时,载流子数量增多,复合中心数目减小,载流子迁移效率增大。Ning 等^[40]制备了 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜,由直径等于薄膜厚度的高质量晶粒组成,在光诱导激发时,激子和自由载流子共存于双钙钛矿薄膜中,大约有 110 nm 的扩散长度,从而减小了晶界长度和降低了载流子的复合效率。

2 双钙钛矿光催化剂

2.1 双钙钛矿的结构

单钙钛矿的结构式可以表示为 ABO_3 , 其结构如图 2 所示^[41]。A 位通常是半径较大的稀土金属离子或碱土金属离子;B 位通常是半径较小的过渡金属离子。单钙钛矿与双钙钛矿都具有相同的骨架结构,当 A 位或 B 位部分掺杂其他金属离子时会产生氧空穴或使得过渡金属氧化物的价态发生变化而形成缺陷,进而改变氧的吸脱附性能,有利于催化活性的提高。在双钙钛矿中,B 位原子的八面体结构由 BO_6 和 $B'O_6$ 交替排列形成,形成 $B-O-B'$ 的结构,产生超交换作用^[42]。双钙钛矿中的 BO_6 八面体结构有利于光催化过

程中的电子跃迁和氧空穴的形成,因此,双钙钛矿有利于光催化的应用^[38]。阳离子 a' 对 a (或 b' 对 b) 的替代通常会导致形成掺杂的单钙钛矿 $A_{1-x}A'_xBX_3$ (或 $AB_{1-y}B'_yX_3$), 当 A 和 A' (或 B 和 B') 呈不规则排序时,但是如果 x 或 $y \approx 0.5$ 并且 A 和 A' (或 B 和 B') 的大小和电荷差别较大,A 位或 B 位阳离子的顺序可能发生改变,这就产生了所谓的双钙钛矿,结构如图 3 所示,其通式为 $AA'B_2X_6$ (或 $A_2BB'X_6$)^[33]。

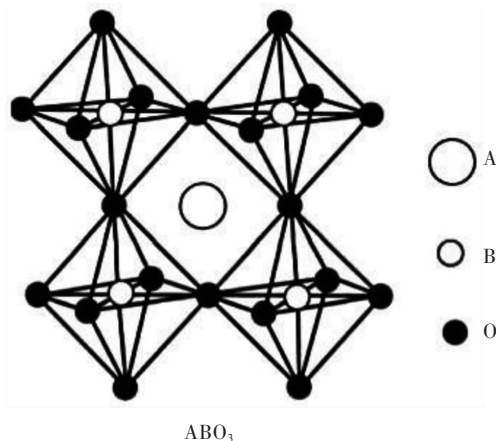


图 2 ABO_3 结构^[41]

Fig. 2 Structure diagram of ABO_3 ^[41]

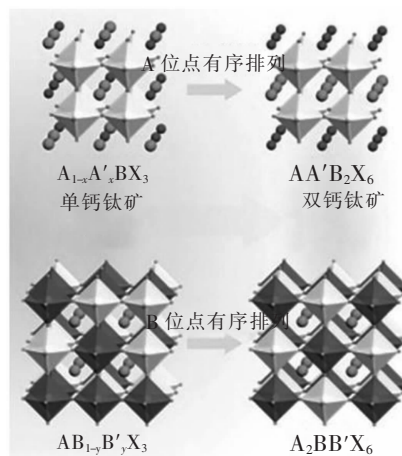


图 3 描述双钙钛矿形成的示意^[33]

Fig. 3 A schematic depicting the formation of double perovskites^[33]

由双钙钛矿的形成和结构可知,双钙钛矿比单钙钛矿具有更加丰富的组成和结构。首先,双钙钛矿扩大了钙钛矿类型的组成空间,可以容纳单钙钛矿中无法容纳的元素(例如+6、+7 价的高价元素);其次双钙钛矿结构具有更复杂的原子环境,这些环境和独特的电子结构通常在单钙钛矿中不存在。例如,A 位有序

氧化物双钙钛矿 $AA'B_2O_{5.5}$ 由于氧空位在 AO 平面的局部化,包括 $AO\delta BO_2|A'O|BO_2$,因此对于 B 位阳离子具有两个对称性(即八面体和正方锥体)。所以,可以通过改变钙钛矿的结构来提升其物理化学性质。

2.2 有序双钙钛矿

有序双钙钛矿是双钙钛矿中数量最大、研究最多的一种钙钛矿^[43]。有序双钙钛矿($A_2BB'O_6$, $AA'BB'O_6$)是一种钙钛矿型氧化物的亚类,在该结构中,2 种金属阳离子以相同的摩尔比占据 B 位,金属离子在 B 位交替排列。其理想结构如图 4 所示^[44]。Iwakura 等采用固相法合成了含 W^{6+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 共 14 种有序双钙钛矿型氧化物^[44]。在甲醇溶液中探究光催化析氢反应和在含 Ag^+ 的水溶液中光催化析氧反应,结果表明含 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 的有序双钙钛矿比含 W^{6+} 的双钙钛矿更稳定,说明有序双钙钛矿的稳定性主要取决于高价 B 位阳离子的性质。通过实验表明, La_2ZnTiO_6 具有析氧和 Ag 还原的光催化活性,用催化剂表面积归一化得出 La_2ZnTiO_6 还原 Ag^+ 的活性为 TiO_2 的 1/3。

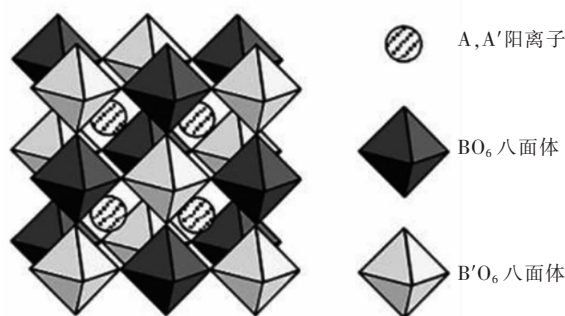


图 4 以 B 位阳离子的岩盐排列形成的有序双钙钛矿的晶体结构^[44]

Fig. 4 Crystal structure of ordered double perovskite with rock-salt ordering of B-cations^[44]

有序双钙钛矿催化活性比单钙钛矿好。Hu 等利用溶胶-凝胶法合成了 $LaFeO_3$ 和 La_2FeTiO_6 ,通过可见光降解废水中的对氯苯酚来检测其光催化活性^[34]。结果表明,双钙钛矿 La_2FeTiO_6 的催化活性远高于单钙钛矿 $LaFeO_3$, 主要是因为 La_2FeTiO_6 具有低的磁化强度,在可见光范围内光学性质稳定,同时比表面积较大、晶粒尺寸较小、氧空穴浓度较高,并且 Ti 元素的掺杂也有可能对提高光催化活性具有一定的作用。该课题组用同样的方法合成了 La_2FeTiO_6 ,并且探讨了掺杂不同量的 Sr 对 La_2FeTiO_6 的物理化学性质和催化活性的影响,结果表明, $La_{2-x}Sr_xFeTiO_6$ 对降解对氯苯酚的活性均有所提高,当 $x=0.08$ 时,催化剂的

光催化活性提高最大。主要原因是碱土金属 Sr 的掺杂提高了催化剂的比表面积,促进了双钙钛矿的 La_2FeTiO_6 中 Fe 的还原,还原温度也有所降低^[45]。此外, Hu 等利用该方法合成了双钙钛矿 La_2CuNiO_6 和单钙钛矿 $LaNiO_3$, 将它们及其机械混合物作为甲烷催化燃烧的催化剂,实验结果表明, La_2CuNiO_6 的催化活性更高^[46],这可能与催化剂的还原性和表面氧化物有关。

不同合成方法对催化活性也有影响。Li 等分别使用溶胶-凝胶法(S_1)、水热法(S_2)、有溶剂热分解金属盐法(S_3)合成了 Sr_2FeMoO_6 ,其光催化活性大小为 $S_3>S_1>S_2$,表面氧空位浓度也是 $S_3>S_1>S_2$ ^[47]。在紫外可见光照射亚甲基蓝 140 min 后, S_1 、 S_2 、 S_3 光催化活性分别为 88%、81%、96%。结果表明,采用溶胶凝胶法加 EDTA 制备的样品催化活性最高, Li 指出:晶格氧空位能促进可见光的吸收和带隙的缩小,而表面氧空位有利于光生载流子的分离,在光生载流子分离的过程中表面氧空位比晶格氧起更重要的作用^[47]。因此,不同合成方法合成的双钙钛矿其表面氧空位浓度不同。

Tang 等采用溶胶-凝胶法制备了一系列具有介孔形貌的双钙钛矿 $LaAMnNiO_6$ ($A=La, Pr, Sm$) 催化剂,并进一步研究了其用于甲苯气体的光热协同降解^[36]。透射电镜表征证实双钙钛矿 $LaAMnNiO_6$ 具有明显的介孔结构,可以提供更大的比表面积,有利于光催化活性的提高。活性测试表明, $LaAMnNiO_6$ 催化剂具有较低的反应起始温度(75 °C 以下开始反应)和最佳反应的较低活性温度(255 °C 下大于 90%)。在 275 °C 完全去除甲苯, CO_2 的收率达到 100%。此外催化剂的反应动力学表明其具有较低的活化能,因此表现出更好的催化活性。

Chen 等研究了双钙钛矿 Sr_2FeTaO_6 及其层状衍生物 Sr_3FeTaO_7 和 Sr_4FeTaO_8 光催化析氢反应^[48]。全波段光照射下光催化析氢活性最高的是 Sr_2FeTaO_6 ,其析氢速率为 107 $\mu\text{mol/h}$,相应的量子效率(AQE)为 1.36%。在可见光照射下, Sr_4FeTaO_8 的平均析氢速率为 22 $\mu\text{mol/h}$,相应的表观量子效率(AQE)为 0.54%。

适量的元素掺杂可以调控有序双钙钛矿的物理和化学性质,如通过掺杂来改变双钙钛矿内部的晶格顺序和结构扭曲来调节双钙钛矿的带隙,进而改变其光吸收性能,提高其光催化效率。Borse 等研究了 Ti 掺杂到双钙钛矿 Sr_2FeNbO_6 晶格中的 Fe 位,调整 Ti 的浓度, $Sr_2Fe_{1-x}Ti_xNbO_6$ 在 $x=0.07$ 时催化活性最好,在可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)下 H_2O-CH_3OH 混合物光解的产生的光电流是未掺杂材料的 1.5 倍,量子产率比

未掺杂的催化剂提高了 2%^[49]。此外,Borse 等又采用高温固相法合成了 W 掺杂得到双钙钛矿材料 $\text{Sr}_2\text{FeNb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$),可见光下光解水产氢量是同等条件下 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ 体系产氢量的 2 倍^[50]。Lv 等合成了一系列双钙钛矿化合物 A_2InTaO_6 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 及其掺 Ni 化合物,探究掺杂和结构修饰对光催化活性的影响^[51]。结果表明,Ni 掺杂能有效提高宽带隙半导体的吸光性能,在 A 位掺杂 Sr 离子会引起严重的

结构畸变,掺杂 Ba 和 Ni 同样可以提高双钙钛矿的光催化活性, $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_6$ 的最佳析氢速率为 $293.6 \mu\text{mol/h}$,表观量子效率为 2.75%。DFT 计算表明 Ni 掺杂在钙钛矿的本征带隙内形成了另外的自旋极化带。 $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_6$ 的光催化活性可以理解为带隙的减小以及 $(\text{Ni})-\text{O}-\text{Ta}$ 键的线性排列,这有利于金属-氧-金属之间的强相互作用。表 1 是有序双钙钛矿光催化剂及其光催化性能。

表 1 有序双钙钛矿光催化性能
Table 1 Ordered double perovskite and their photocatalyst performance

有序双钙钛矿	制备方法	光源	反应溶液	光催化性能	参考文献
$\text{La}_2\text{FeTiO}_6$	葡萄糖溶胶-凝胶法	300 W 卤素灯	20 mg/L 对氯苯酚	5 h 去除率 62.1%	[34]
$\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{FeTiO}_6$	葡萄糖溶胶-凝胶法	300 W 卤素灯	20 mg/L 对氯苯酚	5 h 去除率 99.2%	[45]
$\text{La}_2\text{CoAlO}_6$	溶胶-凝胶法	荧光高压汞灯	亚甲基蓝	2 h 去除率 92.1%	[52]
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	微波烧结法	紫外灯	20 mg/L 酸性黑 10B	20 min 去除率 97%	[53]
$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6(0.1\% \text{ Pt})$	固相反应法	500 W 汞灯	甲醇溶液	析氢速率 $13.5 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	[54]
$\text{Ca}_2\text{SmBiO}_6$	溶胶-凝胶自燃法	400 W 高压钠灯	50 mL,46 mL 罗丹明 6G	100 min 去除率 96.9%	[55]
$\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$	固相反应法	500 W 汞灯	甲醇溶液	析氢速率 $50.5 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	[56]
$\text{Ca}_2\text{NiW}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_6$	固相反应法	300 W 氙灯加 400 nm 滤光片	$\text{AgNO}_3(1.85 \text{ mmol})$ 溶液	析氢速率 $2.65 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	[57]
$\text{Ca}_2\text{NiWO}_6(0.5\% \text{ Pt})$	固相反应法	300 W 氙灯	甲醇溶液	析氢速率 $4.12 \mu\text{mol/h}$	[58]
Sr_2CaWO_6	溶胶-凝胶法	400 W 高压汞灯	20 mg/L 酸性红 B	120 min 去除率 55%~65%	[59]

2.3 复杂双钙钛矿

复杂双钙钛矿是在有序材料中通过占据不同晶体亚晶格的金属离子来转移电荷,从而使得复合氧化物吸收可见光以产生电子和空穴。如 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 具有明显的八面体 Ti^{4+} 和方形平面 Cu^{2+} ,因此有利于晶格中金属离子的掺杂。Clark 等报道了用溶胶-凝胶法合成高比表面积的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 及其光催化降解模型污染物的光催化活性^[60]。Pt 负载的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 在可见光下的光氧化选择性比 $\text{TiO}_2(\text{P}_{25})$ 大得多,且可以有效提高可见光下降解甲基橙和 4-氯苯酚的效率。

Goto 等合成了新型双钙钛矿 $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$ 、 $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$ 和 $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{TiS}_2\text{O}_8$,研究了它们的晶体结构、电子结构以及可见光下水分解的光催化活性^[61]。由密度泛函理论计算表明,这些化合物是直接带隙半导体。在导带最小值附近,对能带结构的主要贡献来自 Zr 或 Ti 离子的 d 轨道,而价带值附近的区域与

S 离子的 3P 轨道有关。通过 SXRD 分析表明,过渡金属离子中心存在反位缺陷,其结构如图 5 所示,导致波长处的吸收带比带隙激发的宽带吸收长。图 6 是在可见光照射下($\lambda > 400 \text{ nm}$),采用生长法和 0.5% IrO_2 负载 $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$ 进行析氧反应的速率,明显得到提高。

Hou 等利用静电纺丝法结合后续焙烧的方法合成了直径为 50~100 nm 的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米纤维^[62]。该纳米纤维具有多孔结构,由许多 30~50 nm 相互连接的纳米粒子组成。在可见光驱动光催化降解罗丹明 B 具有良好的效果,在 500 W 氙灯加 420 nm 滤光片的条件下,80 mg 催化剂降解 80 mL 浓度为 6×10^{-6} 的罗丹明 B 溶液,240 min 内降解了 89%。该纳米纤维由氧化铋层和钙钛矿型 TiO_6 八面体层组成,有利于光生电子和空穴对的分离,进而可以提高光催化活性。此外,纳米纤维具有更高的比表面积,可以提高更多的活性中心,且可以更高效地传递光生电荷。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中的纳米粒子直径较小,缩短了光生电子和空穴的分离距离,可以有效减少电子和空穴的内部复合。粒子越小,表面原子就越多,可见光的吸收效率也越高。

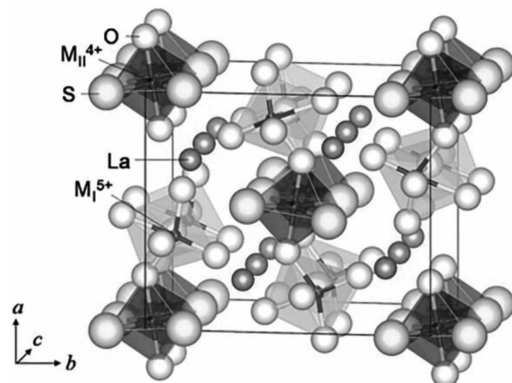


图 5 $\text{La}_2\text{M}_1^{5+}2\text{M}_{\text{II}}^{4+}\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{M}_1^{5+}=\text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{M}_{\text{II}}^{4+}=\text{Zr}, \text{Ti}$) 的晶体结构,两种类型的过渡金属离子位点 ($\text{M}_1^{5+}, \text{M}_{\text{II}}^{4+}$) 的反位缺陷^[61]

Fig. 5 Crystal structure of $\text{La}_2\text{M}_1^{5+}2\text{M}_{\text{II}}^{4+}\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{M}_1^{5+}=\text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{M}_{\text{II}}^{4+}=\text{Zr}, \text{Ti}$), Antisite defects can be present at both types of transition metal ion sites (M_1^{5+} and $\text{M}_{\text{II}}^{4+}$)^[61]

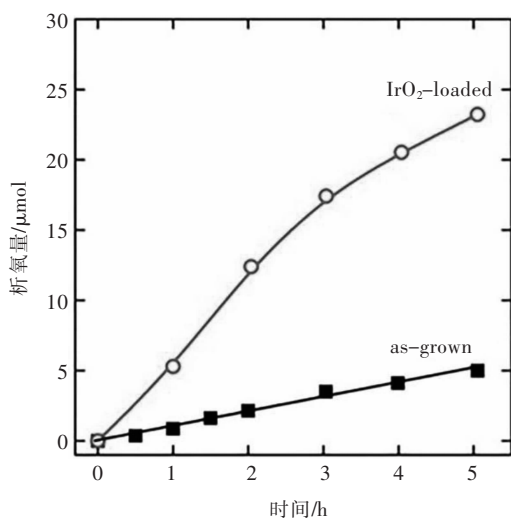


图 6 0.5% IrO_2 - $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$ 在可见光下析氧反应时间过程^[61]

Fig. 6 Reaction time courses for oxygen evolution under visible light irradiation using 0.5% IrO_2 loaded $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{ZrS}_2\text{O}_8$ ^[61]

2.4 氧缺陷型双钙钛矿

氧缺陷型双钙钛矿是具有氧空位的双钙钛矿,可以通过氧缺陷吸附活性氧物种,进而提高催化活性。具有交替稀土元素和碱土金属的层状晶体的简单立方钙钛矿的转化降低氧结合的强度,并提供用于离

子运动的无序通道^[63]。因此,氧缺陷双钙钛矿是一种具有巨大潜力的催化剂。

Han 等采用固相法合成了 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$, and Sm),氧空位主要局限在 LnO_8 层中^[64]。在染料溶液浓度为 25 mg/L 或 50 mg/L 的条件下,进一步探究了 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$, and Sm) 在紫外光照射下降解刚果红 (CR) 的光催化活性,其催化速率如图 7 所示。刚果红 $C_0=25$ mg/L, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ 快速降解 24 h 后,脱色率达到 92.6%,图 8 是不同样品的紫外-可见吸收光谱,表明 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$, and Sm) 具有一定的光催化活性。

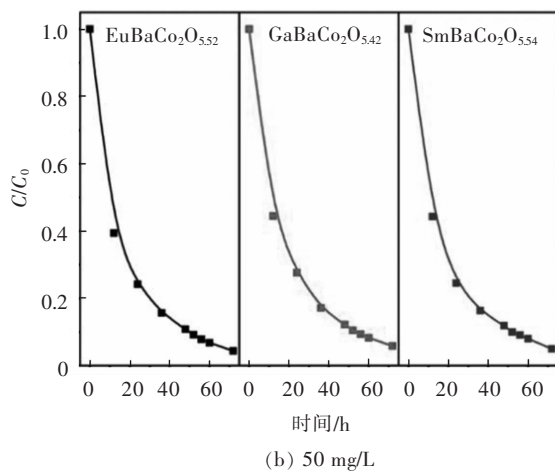
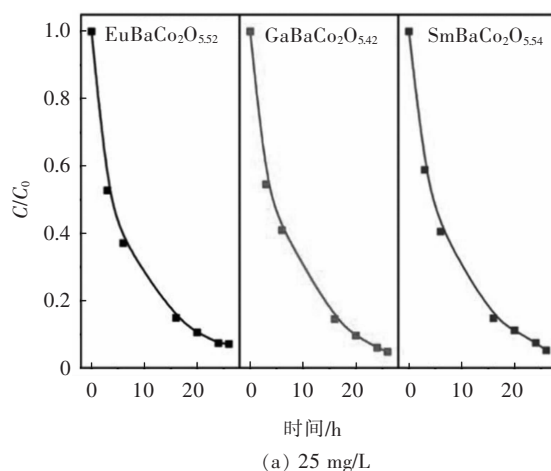


图 7 室温下 $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ 、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.42}$ 和 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.54}$ 在紫外光下降解不同浓度刚果红速率^[64]
Fig. 7 The degradation rate of CR solutions with different initial concentration under ultraviolet light irradiation at room temperature in presence of $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.42}$ and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.54}$, respectively^[64]

这些新型的双钙钛矿的出现,丰富了钙钛矿的种类,拓展了双钙钛矿在光催化领域的运用,也为研发新型高效双钙钛矿光催化剂打下基础。

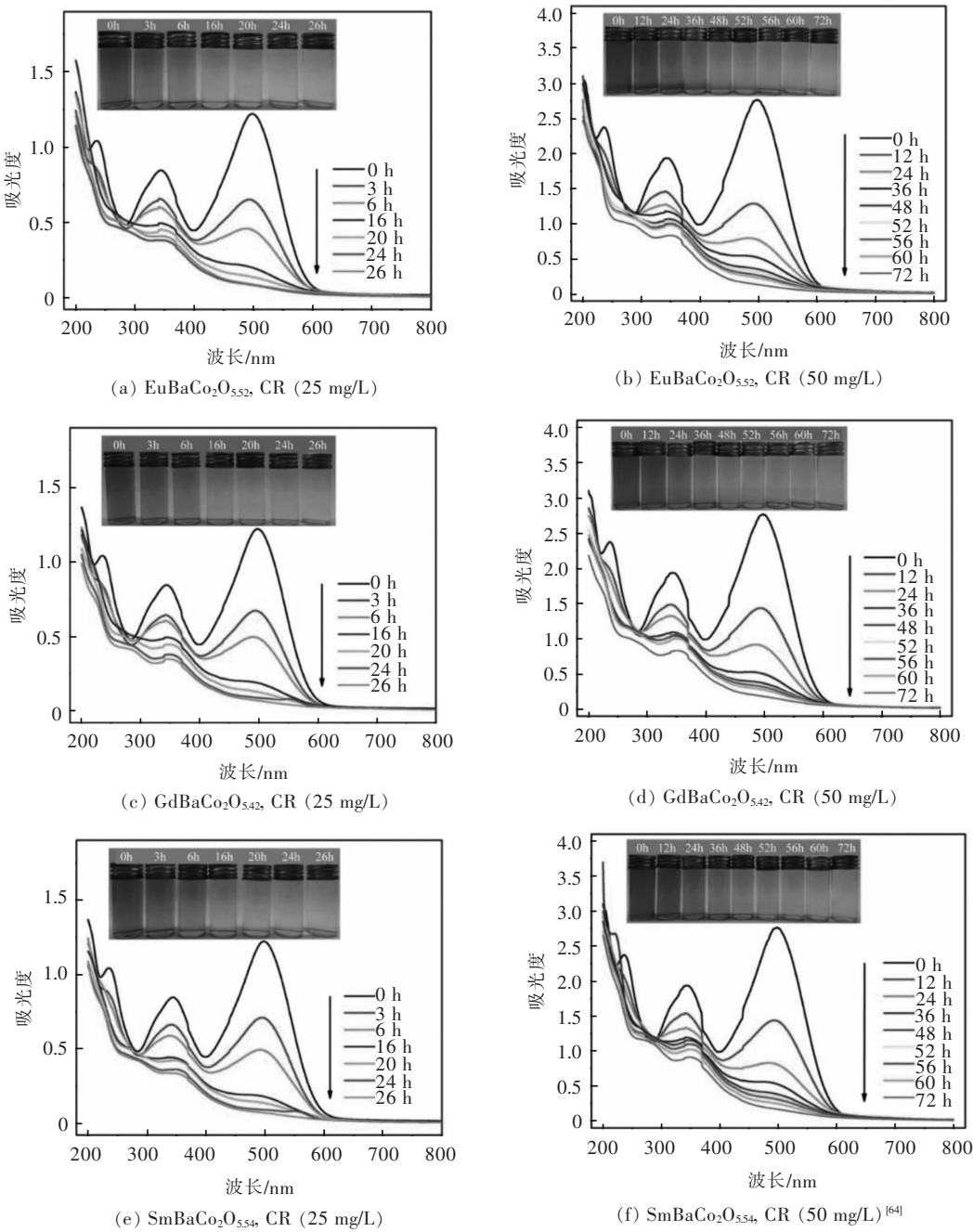


图 8 在室温紫外光照射下,用合成的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Sm}$) 粉末处理前后不同时间间隔的 CR 溶液 (25 mg/L 或 50 mg/L) 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of CR solution (25 or 50 mg/L) before and after treatment with as-synthesized $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Sm}$) powders at different time intervals under ultraviolet light irradiation at room temperature

3 结论与展望

双钙钛矿型半导体光催化剂具有价格低廉, 较窄的禁带, 光吸收波长范围宽等优点, 是光催化领域研究的热点之一。目前双钙钛矿研究面临的挑战主要有: 热稳定性较差、量子产率低、性能有限等。通过掺杂、沉积、复合等方法可以形成多种复合氧化物催化剂, 改变晶体

结构, 缩小带隙, 增强光吸收性能。由于双钙钛矿型催化剂的广泛应用前景, 按目前的发展情况来看, 今后的研究方向主要为: ①通过复合、掺杂、表面处理等开发出新型双钙钛矿型光催化材料; ②探究双钙钛矿在可见光与其他条件的协同催化, 如光热协同催化和光电协同催化等; ③设计新颖成分或结构的双钙钛矿, 如双钙钛矿氢氧化物和硫族化合物等; ④探究双钙钛矿高效低成本的制备方法, 提高其实际应用价值。

参考文献:

- [1] 刘仁月,吴榛,白羽,等.微米球光催化剂在环境净化及能源转化的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 62-72.
- [2] 李笑笑,杨凯,曾德彬,等. 微波水热法制备棒状 BiPO_4 催化剂及其光催化性能研究[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(4):78-84.
- [3] 张萌迪,陈范云,马小帅,等. 纳微结构 Ag_2CO_3 光催化材料的制备及其在光催化的应用[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(2):52-61.
- [4] 何洪波,薛霜霜,余长林. 钨基半导体光催化剂的研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2015,6(5):32-39.
- [5] 薛霜霜,何洪波,吴榛,等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 86-93.
- [6] SONG T, ZHANAG L, ZHANG P Y, et al. Stable and improved visible light photocatalytic hydrogen evolution using copper (II)-organic framework: Engineering the crystal structures [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 6013-6018.
- [7] WANG A, YANG H W, SONG T, et al. Plasmon mediated Fe-O in octahedral site of cuprospinel by Cu NPs for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Nanoscale, 2017(9): 15760-15765.
- [8] SONG T, HUO J P, LIAO T, et al. Fullerene [C60] modified $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_3\text{O}_3$ nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016,287:359-366.
- [9] ZENG J, SONG T, LV M X, et al. Plasmonic photocatalyst $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for enhanced visible -light -driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. RSC Adv, 2016(6):54964-54975.
- [10] SONG T, ZHANG P Y, ZENG J, et al. Boosting the photocatalytic H_2 evolution activity of Fe_2O_3 polymorphs (α -, γ - and β - Fe_2O_3) by fullerene [C60]-modification and dye-sensitization under visible light irradiation[J]. RSC Adv, 2017(7):29184-29192.
- [11] ZAHNG P Y, SONG T, WANG T T, et al. Enhancement of hydrogen production of a Cu-TiO₂ nanocomposite photocatalyst combined with broad spectrum absorption sensitizer Erythrosin B[J]. RSC Adv, 2017(7):17873-17881.
- [12] SONG T, ZHANG P Y, WANG T T, et al. Constructing a novel strategy for controllable synthesis of corrosion resistant Ti^{3+} self-doped titanium-silicon materials with efficient hydrogen evolution activity from simulated seawater[J]. Nanoscale, 2018,10,2275-2284.
- [13] MENG N, MICHAEL K H L, DENNIS Y C L, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(3): 401-425.
- [14] YU C L, ZHOU W Q, ZHU L H, at al. Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 1-11.
- [15] YU C L, WU Z, LIU R Y, et al. Novel fluorinated Bi_2MoO_6 nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 1-11.
- [16] ZENG D B, YANG K, YU C L, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 449-463.
- [17] HUO J P, FANG L T, LEI Y L, et al. Facile preparation of yttrium and aluminum co-doped ZnO via a sol-gel route for photocatalytic hydrogen production[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014(2): 11040-11044.
- [18] YU C L, CHEN F Y, ZENG D B, et al. A facial phase transformation strategy for fabrication of novel Z-scheme ternary heterojunctions with efficient photocatalytic properties [J]. Nanoscale, 2019, 11 (16): 7720-7733.
- [19] LIU Z, TIAN J, ZENG D B, et al. A facile microwave-hydrothermal method to fabricate B doped ZnWO_4 nanorods with high crystalline and highly efficient photocatalytic activity[J]. Material Research Bulletin, 2017, 94: 298-306.
- [20] HE H B, XUE S S, WU Z, et al. Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ composite microrods [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(11): 1841-1850.
- [21] YU C L, WEI L F, ZHOU W Q, et al. A visible-light-driven core-shell like $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ composite photocatalyst with high performance in pollutants degradation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 157: 250-261.
- [22] YU C L, WEI L F, LI X, et al. Synthesis and characterization of Ag/TiO_2 -B nanosquares with high photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Materials Science and Engineering, 2013, 178: 344-348.
- [23] DOMEN K, NAITO S, SOMA M, et al. Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO_3 catalyst [J]. Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(18): 3657-3661.
- [24] SHI J W, GUO L J. ABO₃-based photocatalysts for water splitting[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22(6): 592-615.
- [25] 陆玲玮, 孙小琴, 汪亚威, 等. 钛基钙钛矿型光催化材料的研究进展[J]. 应用化学, 2017, 34(11): 1221-1239.
- [26] EWELINA G. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties-A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 186: 97-126.
- [27] WEI W, MOSES O T, SHAO Z P. Research progress of perovskite materials in photocatalysis -and photovoltaics -related energy conversion and environmental treatment [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 5371-5408.
- [28] ZHANG G, LIU G, WANG L Z, et al. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 445: 5951-5984.
- [29] PARIDA K M, REDDY K H, MARTHA S, et al. Fabrication of nanocrystalline LaFeO_3 : An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition[J]. Hydrogen Energy, 2010, 35(22): 12161-12168.
- [30] LU L W, LV M L, WANG D, et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 412-419.
- [31] YADAV A A, HUNGE Y M, MATHE V L, et al. Photocatalytic

- degradation of salicylic acid using BaTiO₃ photocatalyst under ultraviolet light illumination[J]. *Journal of Materials Science—Materials in Electronics*, 2018, 29(17): 15069–15073.
- [32] KANHERE P, CHEN Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts[J]. *Molecules*, 2014, 19: 19995–20022.
- [33] XU X M, ZHONG Y J, SHAO Z P. Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo (electro)catalysis [J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 4(1): 410–424.
- [34] HU R S, LI C, WANG X, et al. Photocatalytic activities of LaFeO₃ and La₂FeTiO₆ in p-chlorophenol degradation under visible light [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 29: 35–39.
- [35] TANAKA H, MISONO M. Advances in designing perovskite catalysts[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, 5(5): 381–387.
- [36] TANG Y R, TAO Y W, WANG Q, et al. Mesoporous double-perovskite LaAMnNiO₆ (A=La, Pr, Sm) photothermal synergistic degradation of gaseous toluene[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(20): 3439–3449.
- [37] 贾德伟, 卢艳丽, 胡婷婷. SrTiO₃ 光催化材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 27 (3): 8–11.
- [38] 王哲焱, 冯涛, 张学俊. 有机-无机杂化钙钛矿材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2019, 39 (1): 72–76.
- [39] CASTELLI I E, JUAN M G L, THYGESEN K S, et al. Bandgap calculations and trends of organometal halide perovskites [J]. *APL Materials*, 2014, 8(2): 081514.
- [40] NING W H, WANG F, WU B, et al. Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1706246.
- [41] 张慧敏, 胡瑞生, 白雅琴, 等. 单双钙钛矿型甲烷燃烧催化剂制备方法及应用进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(增刊 1): 20–23.
- [42] 安宏乐, 杨秋华, 邸学倩. 双钙钛矿型复合氧化物 A₂B'B''O₆ 的最新合成方法[J]. *化工进展*, 2016, 35(8): 2495–2499.
- [43] VASALA S, KARPPINEN M. A₂B'B''O₆ perovskites: A review [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2015, 43: 1–36.
- [44] IWAKURA H, EINAGA H, TERAOKA Y. Photocatalytic properties of ordered double perovskite oxides[J]. *Journal of Novel Carbon Resource Sciences*, 2011(3): 1–5.
- [45] 胡瑞生, 谭立志, 王欣, 等. 掺杂型稀土双钙钛矿光催化剂 La₂FeTiO₆ 葡萄糖合法制备与表征[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30 (5): 550–555.
- [46] HU R S, DING R R, CHEN J, et al. Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide La₂CuNiO₆ for methane combustion[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 21: 38–41.
- [47] LI X Y, YAO Z F, ZHANG L Y, et al. Generation of oxygen vacancies on Sr₂FeMoO₆ to improve its photocatalytic performance through a novel preparation method involving pH adjustment and use of surfactant[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 262–275.
- [48] CHEN H M, XU X X. Ruddlesden-popper compounds in the double-perovskite family Sr₂FeTaO₆(SrO)_n (n=0, 1, 2) and their photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 35–43.
- [49] BORSE P H, CHO C R, YU S M, et al. Improved photolysis of water from Ti incorporated double perovskite Sr₂FeNbO₆ lattice[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33 (10): 3407–3412.
- [50] BORSE P H, LIM K T, YOON J H, et al. Investigation of the physico-chemical properties of Sr₂FeNb_{1-x}W_xO₆ (0.0 ≤ x ≤ 0.1) for visible-light photocatalytic water-splitting applications[J]. *Journal of Korean Physical Society*, 2014, 64(2): 295–300.
- [51] LV M L, WANG Y W, WANG R N, et al. Structural dependence of the photocatalytic properties of double perovskite compounds A₂InTaO₆ (A=Sr or Ba) doped with nickel[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 21491–21499.
- [52] 安宏乐, 于婷婷. 稀土双钙钛矿 La₂CoAlO₆ 的制备及其光催化活性研究[J]. *天津化工*, 2018, 32(6): 9–12.
- [53] 翟永清, 乔静, 游志江, 等. Sr₂FeMoO₆ 的微波合成及对酸性黑 10B 的降解性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(3): 106–109.
- [54] JEONG E D, YU S M, YOON J Y, et al. Efficient visible light photocatalysis in cubic Sr₂FeNbO₆ [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2012, 13(3): 305–309.
- [55] FERARU S, BORHAN A I, SAMOILA P, et al. Development of visible-light-driven Ca₂Fe_{1-x}Sm_xBiO₆ double perovskites for decomposition of Rhodamine 6 G dye[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, 308(7): 1–8.
- [56] SONG K, YANG J, JIANG P F, et al. Ba₂InTaO₆—A Partially B-Site-Ordered double perovskite for overall water splitting [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 35: 5786–5792.
- [57] LUO Y, XUE J W, ZHU X D, et al. Enhanced photocatalytic oxygen evolution over Mo-doped Ca₂NiWO₆ perovskite photocatalyst under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2017(7): 5821–5826.
- [58] LID F, ZHENG J, ZOU Z G. Band structure and photocatalytic properties of perovskite-type compound Ca₂NiWO₆ for water splitting[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67: 801–806.
- [59] 王桂赞, 安红强, 张帅, 等. Sr₂CaMO₆ (M=W, Mo) 的合成及光催化性能[J]. *兰州理工大学学报*, 2010, 36(1): 57–62.
- [60] CLARK J H, DYER M S, PALGRAVE R G, et al. Visible light photo-oxidation of model pollutants using CaCu₃Ti₄O₁₂: An experimental and theoretical study of optical properties, electronic structure, and selectivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(4): 1016–1032.
- [61] GOTO Y, SEO J, KUMAMOTO K, et al. Crystal structure, electronic structure, and photocatalytic activity of oxysulfides: La₂Ta₂ZrS₂O₈, La₂Ta₂TiS₂O₈ and La₂Nb₂TiS₂O₈ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(7): 3674–3679.
- [62] HOU D F, LUO W, HUANG Y H, et al. Synthesis of porous Bi₄Ti₃O₁₂ nanofibers by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties [J]. *Nanoscale*, 2013(5): 2028–2035.
- [63] TASKIN A A, LAVROV A N, ANDO Y. Achieving fast oxygen diffusion in perovskite by cation ordering[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 091910.
- [64] HAN B Q, LI Y X, CHEN N, et al. Preparation and photocatalytic properties of LnBaCo₂O_{5.5} (Ln=Eu, Gd, and Sm) [J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015(3): 17–25.