[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712082

www.whxb.pku.edu.cn

氧空位依赖的氯化铋光催化反应

杨金龙

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

Oxygen Vacancy-Dependent Photocatalysis of Bismuth Oxychloride

YANG Jinlong

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Email: jlyang@ustc.edu.cn

常见的小分子(O_2 , H_2O , H_2O_2 , N_2)在 BiOCl 氧空位上的吸附、活化和光催化反应

随着现代材料表征技术与理论模拟计算的协同发展,人们逐渐认识到对于实际的催化剂,其表面少量缺陷相比于其体相结构和化学组成起着更重要的作用¹。鉴于此,深刻地理解表面氧空位与光催化中动力学、热力学以及反应路径之间的关系非常重要。其中氧空位是最常见并且研究最多的一种阴离子缺陷²。最近,华中师范大学化学学院张礼知教授研究团队结合氧空位依赖的光催化表面化学的研究现状及其团队在该领域的最新研究进展,在 *Angewandte Chemie International Edition* 上撰写了题为“Oxygen Vacancy-Mediated Photocatalysis of BiOCl: Reactivity, Selectivity and Perspective”的综述³。

作为三元氧化物的代表物之一,BiOCl 具有独特的各向异性层状结构。不同于其他半导体材料,BiOCl 的表面结构(如特定晶面暴露和表面氧空位)不仅易于调控,还呈现出新颖的晶面相关物理化学性质和氧空位介导光催化反应过程。在分子

氧活化方面,BiOCl(001)面氧空位可以通过单电子还原路径 $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ 活化氧分子到超氧负离子,并进一步通过 $\cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ 的途径产生其它活性氧物种;BiOCl(010)面氧空位则通过双电子还原路径 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 直接活化氧分子到双氧水。这些活性氧物种赋予了 BiOCl 优良的污染物氧化去除和选择性氧化能力⁴⁻⁶。水分子在不同晶面的 BiOCl 氧空位上会表现出不同地吸附构型,其中在 BiOCl(001)面氧空位上,水分子以分子态吸附;而在(010)面氧空位上水分子则以解离态吸附⁷。由于解离态吸附的水分子克服了水氧化中第一质子转移反应($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$)的能垒,进而表现出较高的活化状态,其相比于分子态吸附的水分子更容易在热力学和动力学上捕获空穴。氧空位还被第一次证实为双氧水解离吸附的活性位点,能直接诱发双氧水中 O—O 键的异裂,产生一个占据在氧空位处的 OH^- 以及一个羟基自由基,而羟基自由基的存在形式与氧空

位的结构息息相关⁸。BiOCl(001)面上的氧空位还能诱导产生游离的羟基自由基，而(010)面上的氧空位则选择性地产生表面羟基自由基。不同存在形式的羟基自由基表现出不同的有机污染物去除特性。由于其富电子的特性，氧空位还可以有效地活化氮气中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键，从而增大在其动力学上被还原的速率⁹。不仅如此，在BiOCl(001)面产生的氧空位上，氮分子是以“terminal end-on”模式吸附，并以“asymmetric distal, $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}-\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ”的路径被固定，产生 NH_3 为主要产物；而在(010)面的氧空位上，氮分子则是以“side-on bridging”模式吸附，并且表现出更高的活化状态，以“symmetric alternating, $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ ”的路径被固定，产生 N_2H_4 为重要的中间产物¹⁰。

这些研究结果从表面分子层面阐述了氧空位与光催化反应的一些构效关系，巩固并加深了半导体表面光催化的基本理论，为高效光催化剂的设计提供了新思路。

References

(1) Sun, Y.; Gao, S.; Lei, F.; Xie, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 623.

doi: 10.1039/C4CS00236A

- (2) Nowotny, J.; Alim, M. A.; Bak, T.; Idris, M. A.; Ionescu, M.; Prince, K.; Sahdan, M. Z.; Sopian, K.; Mat Teridi, M. A.; Sigmund, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8424. doi: 10.1039/C4CS00469H
- (3) Li, H.; Li, J.; Ai, Z. H.; Jia, F. L.; Zhang, L. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201705628
- (4) Zhao, K.; Zhang, L. Z.; Wang, J. J.; Li, Q. X.; He, W. W.; Yin, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15750. doi: 10.1021/ja4092903
- (5) Li, H.; Shi, J. G.; Zhao, K.; Zhang, L. Z. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14168. doi: 10.1039/C4NR04810E
- (6) Li, H.; Qin, F.; Yang, Z. P.; Cui, X. M.; Wang, J. F.; Zhang, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3513. doi: 10.1021/jacs.6b12850
- (7) Li, H.; Shang, J.; Zhu, H. J.; Yang, Z. P.; Ai, Z. H.; Zhang, L. Z. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8276. doi: 10.1021/acscatal.6b02613
- (8) Li, H.; Shang, J.; Yang, Z. P.; Shen, W. J.; Ai, Z. H.; Zhang, L. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 5685. doi: 10.1021/acs.est.7b00040
- (9) Li, H.; Shang, J.; Ai, Z. H.; Zhang, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6393. doi: 10.1021/jacs.5b03105
- (10) Li, H.; Shang, J.; Shi, J. G.; Zhao, K.; Zhang, L. Z. *Nanoscale* **2016**, *8*, 1986. doi: 10.1039/C5NR07380D