

PANI 诱导 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4$ 构建双 S 型异质结用于光催化 CO_2 还原

李跃军¹, 曹铁平^{1*}, 孙大伟²

(1. 海南科技职业大学 医药学院, 海口 570100; 2. 白城师范学院 化学学院, 吉林 白城, 137000)

摘要: 以 ZnO 和 ZnWO_4 为代表的 Zn 基半导体材料是目前广泛研究的光催化剂, 然而其存在电子-空穴对易复合和导带电位偏高等结构问题, 致使其不具备光催化 CO_2 还原活性. 本文以静电纺丝技术制备的具有特定形态聚苯胺 (PANI) 纤维作为复合单元, 硝酸锌为锌源, 氢氧化钠和氨水为矿化剂, 成功制备了 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 复合纤维光催化材料. 采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 和光致发光光谱 (PL) 等对复合纤维材料的物相组成、微观形貌和光电性能等进行表征. 通过电子顺磁共振和光催化性能测试, 确定 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 形成的双 S 型异质结, 不仅促进了光生电子-空穴对的有效分离, 而且降低了 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4$ 的还原电位, 并具有光催化 CO_2 还原活性. 模拟太阳光照 3 h, CH_4 和 CO 的生成速率分别达到 11.88 和 $3.02 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

关键词: 双 S 型异质结; 聚苯胺; 复合纤维; 光催化 CO_2 还原

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.01.007

能源短缺和温室效应引发的全球性气候问题, 已经成为发达国家和发展中国家相互博弈的重要政治经济议题^[1-2]. 近年来, 受光合作用启发, 构建的人工光合成技术, 可以将 CO_2 转化成有价值的化工原料及燃料, 成为实现“双碳”目标的重要途径^[3-4]. 众所周知, CO_2 属于惰性分子, $\text{C}=\text{O}$ 键具有高解离能, 线性对称结构使其活化受阻. 因此, 光催化 CO_2 还原面临着诸多挑战, 其中就包括高效光催化剂体系的设计开发^[5-6].

ZnO 和 ZnWO_4 等 Zn 基半导体材料具有高激子束缚能、强电子输运行为、低生产成本和环境友好等显著特征, 被广泛应用于有机污染物降解和光催化分解水制氢^[7]. 然而, ZnO 和 ZnWO_4 的本征带隙宽、光生载流子易复合和导带电位高等结构缺陷^[8], 严重制约了其光催化活性的提高以及在 CO_2 还原领域的应用. 尽管报道研究人员将两者结合制得 ZnO/ZnWO_4 异质结, 能够有效克服光生电子-空穴对易复合的不足^[9-11], 但仍无法解决太阳光利用率低和光催化还原能力弱等难题. 因此, 拓宽 $\text{ZnO}/$

ZnWO_4 的光谱响应范围, 提高光催化还原活性成为 Zn 基半导体材料的研究热点. 聚苯胺 (PANI) 是一种具有特殊电学、光学性质的共轭聚合物, 其分子主链上含有大量的共轭 π 电子, 当受到适当波长光照时, 成键轨道 (HOMO) 电子迁移到反键轨道 (LUMO) 形成附加的电子-空穴对, 在紫外、可见以及部分红外光区均具有良好的吸收能力^[12-14], 其框架结构中含有丰富的碱性氨基, 对酸性 CO_2 具有较强的吸附作用. 同时, PANI 与 ZnO 和 ZnWO_4 之间又具有匹配的能级结构和合适的带间偏移. 因此, 三者结合不仅可以构建多重界面异质结, 实现光生载流子的快速迁移和有效分离, 而且能够克服 ZnO/ZnWO_4 光吸收范围窄, 还原能力弱的结构缺陷.

本文以 ZnO/ZnWO_4 为研究对象, 针对 PANI 诱导 ZnO/ZnWO_4 构建双 S 型异质结用于光催化 CO_2 还原性能研究. 通过静电纺丝技术结合化学氧化法制备 PANI 纤维, 利用水热法在其表面同步构筑 ZnO 和 ZnWO_4 纳米颗粒, 制备 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 复合纤维, 并探究其双 S 型异质结的电荷迁

收稿日期: 2024-11-18; 修回日期: 2024-12-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21573003) [National Natural Science Foundation of China (No. 21573003)].

作者简介: 李跃军 (1964-), 男, 教授, 研究方向为纳米光催化技术. E-mail: bc640628@163.com [Li Yuejun (1964-), male, professor, mainly engaged in the research of nano photocatalytic technology, E-mail: bc640628@163.com].

* 通信联系人, E-mail: bcctp2008@163.com.

移机制和光催化 CO₂ 还原机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

实验所用化学试剂: 丙烯腈 (PAN, $M_n=90\ 000$), 苯胺 (ANI), 过硫酸铵 (APS), N,N -二甲基甲酰胺 (DMF), 六水合硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 二水合钨酸钠 ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), 无水乙醇 (C_2H_5OH), 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 均为分析纯, 购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 去离子水 (自制)。

1.2 样品制备

PANI 制备: 取 1.674 g PAN 分散在锥形瓶底部, 向其缓慢加入 10 mL DMF, 磁力搅拌使其完全溶解, 将 12.5 mL ANI 缓慢滴加到上述 PAN 溶液中, 制得 PAN/ANI 前躯体溶液。取部分前躯体溶液注入纺丝用注射器内, 调整电压为 10 kV, 接收距离为 12 cm, 电纺 12 h, 得到一层纤维毡。真空干燥 24 h 后, 平铺在培养皿中, 均匀滴加适量的 APS 溶液, 把培养皿放入冰箱中, 在 3~4 °C 环境中反应 18 h, 取出用去离子水和无水乙醇反复清洗多次, 放入真空干燥箱干燥 24 h, 制得 PAN/PANI 复合纤维毡。将其平铺在坩埚内, 置于马弗炉中加热, 升温至 400 °C, 恒温焙烧 3 h, 制得 PANI 纳米纤维。

ZnO@ZnWO₄/PANI 制备: 取 0.033 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和 0.059 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 分别溶解在 15 mL 稀氨水中, 然后将两溶液混合, 强力搅拌 30 min 使其充分混匀。用 NaOH 和氨水调节混合液 pH 为 10, 加入 0.01 g PANI 纤维和 0.0436 g 表面活性剂 SDBS, 浸泡 30 min, 将悬浮液注入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 密封后置于 180 °C 烘箱中恒温反应 24 h。反应结束后冷却至室温, 用乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 60 °C 干燥 12 h, 制得 ZnO@ZnWO₄/PANI 复合纤维。另外不改变其他条件的情况下, 将溶液分别调节 pH 为 7 和 13, 制得 ZnWO₄/PANI 和 ZnO/PANI 复合纤维。在不加入 PANI 纤维时, 制得 ZnO 和 ZnWO₄ 粉体。

1.3 样品表征

X 射线衍射分析 (XRD): 样品的结晶性能是在荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert³ Powder 型 X 射线粉末衍射仪上进行测试分析, 并利用标准 JCPDS 卡片进行比对分析样品的物相组成; 红外光谱分析 (FTIR): 样品的分子结构和化学键是在 Perkinelmer 美国 PE 珀金埃尔默 Spectrum Two 型

傅里叶变换红外光谱仪上进行测试; 扫描电子显微镜分析 (SEM) 与透射电子显微镜分析 (TEM): 样品的形貌结构通过日本日立公司生产的 SU8010 型场发射扫描电镜与 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型高分辨透射电子显微电镜进行采集; X 射线光电子能谱分析 (XPS): 样品的表面元素成分和化学价态通过日本 ULVAC-PHI 公司生产的 PHI-5000 VersaProbe 型 X 射线光电子能谱仪进行测试; 紫外-可见漫反射光谱分析 (UV-Vis DRS): 样品的光吸收光谱是采用美国 perkinelmer 公司生产 Lambda35 型紫外-可见分光光度计测试, 以 BaSO₄ 作为标准反射率; 荧光光谱分析 (PL): 样品的瞬态荧光光谱是采用日本 Hitachi 公司生产的 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪进行测试; 电化学测试: 样品的瞬态光电流和电化学阻抗是在上海辰华仪器有限公司的 CHI660 型电化学工作站上测得; 电子顺磁共振分析 (EPR): 样品中活性自由基检测采用日本 JEOL 生产的 JES FA200 型电子顺磁共振波谱仪进行检测。

1.4 样品性能测试

光催化 CO₂ 还原反应装置为自制 200 mL 耐热反应器, 在特制的石英表面皿内, 将 0.02 g 催化剂分散在 1 mL 蒸馏水中, 真空干燥后, 在表面皿上得到一层均匀待测样品薄膜。将表面皿放置于反应器中心, 采用 300 W 氙灯为光源, 在容器上方透过石英窗进行照射, 氙灯位于反应装置上方 10 cm 处。光照前, 向反应器中持续通入 N₂ 约 0.5 h, 用于除去反应器内空气。反应器密封前在反应器底部加入 0.1 g NaHCO₃, 空气排净后使用 1 mL 注射器将 0.3 mL, 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液注入反应器。NaHCO₃ 和 H₂SO₄ 溶液可以产生一定数量的 CO₂ 和 H₂O 蒸汽。打开光源开始测试, 样品反应 3 h 后, 取 1 mL 气体, 通过配备有火焰离子化检测器 (FID) 和热导率检测器 (TCD) 的 GC-7920 型气相色谱仪, 对还原产物的组成及含量进行检测分析, 计算产物产率。反应生成物随时间变化实验, 在相同环境下进行, 反应开始后, 每间隔 1 h 取样进行检测。采用气质联用色谱 (GC Model 7980A/MS Model 5975C, Agilent Technologies) 检测同位素标记产物。向体系中加入 ¹³CO₂ 来检测产生的 ¹³CH₄ 和 ¹³CO, 以此来标定产物的来源。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 FTIR 分析

采用 XRD 表征所制备样品的物相组成。如

图 1(a) 所示, 纯 PANI 的 XRD 谱图中出现一个宽的驼峰, 且在 $2\theta=20.4^\circ$ 和 24.8° 处观察到两个较弱的特征峰. 由于 PANI 属于不完全聚合的聚合物半导体, 其层间堆积和“苯-醌”交替结构的堆积都不具有强周期性, 因此 XRD 峰相对宽化. ZnO/PANI 的 XRD 谱图中出现的新衍射峰, 与六角晶相 ZnO 的特征

峰 (JCPDS 36-1451) 完全吻合, 表明材料中有 ZnO 生成; ZnWO₄/PANI 中产生的新衍射峰与标准卡 (JCPDS 15-0774) 相比对, 属单斜晶系 ZnWO₄ 的特征峰, 说明新组分为 ZnWO₄. 在 ZnO@ZnWO₄/PANI 的 XRD 谱图中, 同时观察到 PANI 的驼峰和 ZnO 与 ZnWO₄ 的特征衍射峰, 表明成功制得三组分复合物.

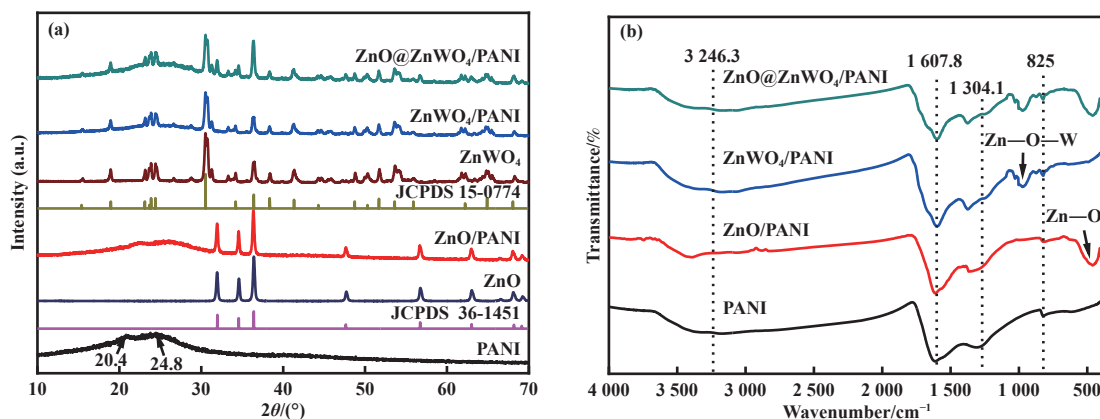


图 1 不同样品的 XRD (a) 和 FTIR (b) 谱图

Fig.1 XRD (a) and FTIR (b) spectra patterns of the different samples

通过 FTIR 光谱进一步测试样品的结构组成. 如图 1(b) 所示, 样品 PANI 在 1304.1 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 PANI 醌环上 C—N 伸缩振动峰; 在 825 、 1607.8 和 3246.3 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由对位二取代苯环上 C—H 弯曲振动、醌环上 C—H 弯曲振动和醌环上 N—H 伸缩振动引起, 表明制备的 PANI 纤维具有较高的纯度. ZnO/PANI 和 ZnWO₄/PANI 的红外光谱中除了 PANI 的吸收峰外, 还分别在 472 和 970 cm^{-1} 处观察到 Zn—O 和 Zn—O—W 的振动峰, 表明在复合物中分别存在 ZnO 和 ZnWO₄. 在 ZnO@ZnWO₄/PANI 的 FTIR 中, 同时观察到 PANI、ZnO 和 ZnWO₄ 典型的特征吸收峰, 表明样品由 ZnO、ZnWO₄ 和 PANI 三组分构成. 需要指出的是, 与纯 PANI 相比, 复合材料中 PANI 所属的 1304.1 和 3246.3 cm^{-1} 处的吸收峰红移至 1386.7 和 3411.3 cm^{-1} 处, 说明 ZnO 和 ZnWO₄ 与 PANI 之间存在着较强的相互作用, 且实现紧密结合.

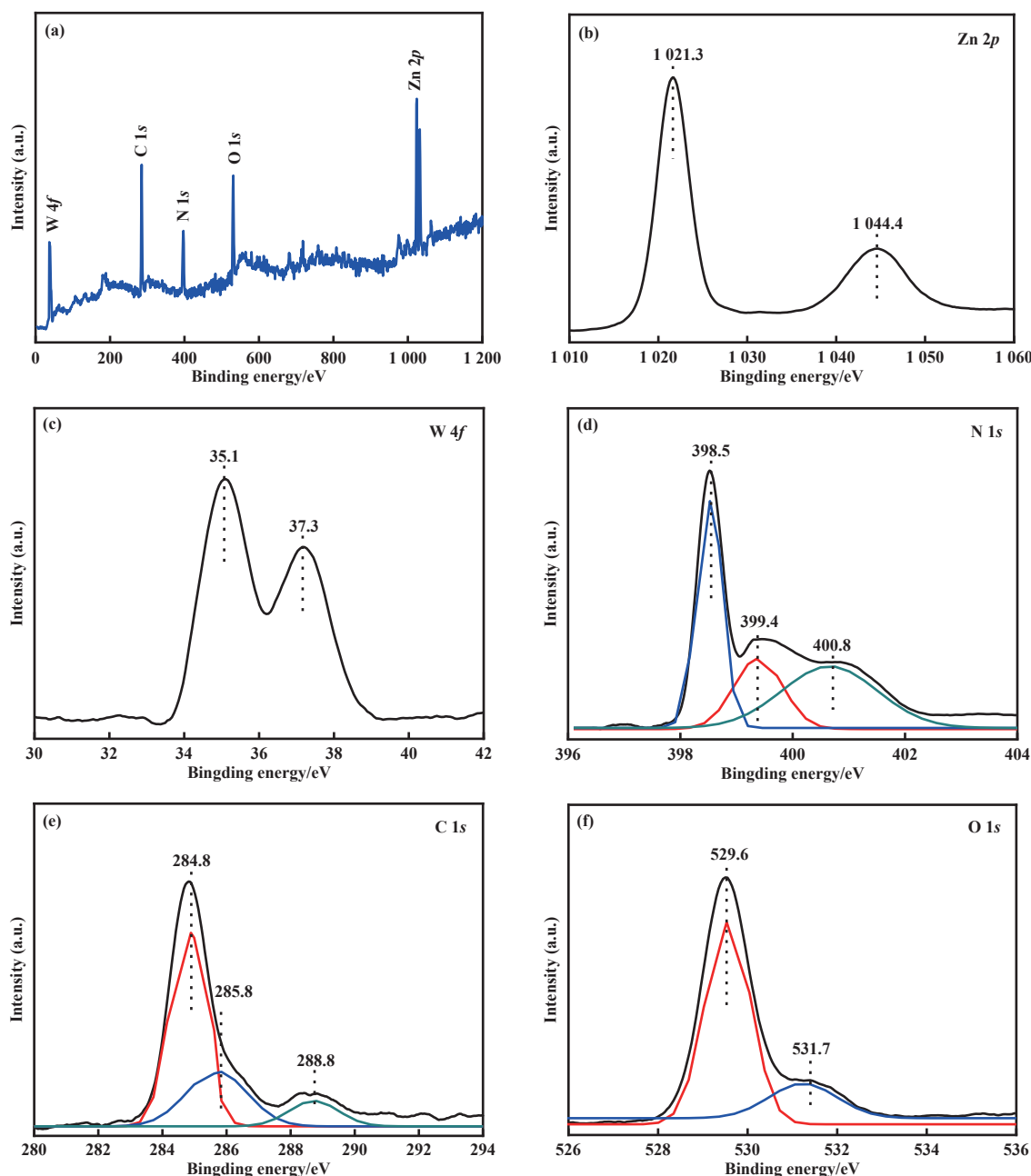
2.2 XPS 分析

通过 X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析 ZnO@ZnWO₄/PANI 表面元素的化学环境 (图 2). 在图 2(a) 的 XPS 全谱中检测到 Zn、W、C、N 和 O 共 5 种元素. 由图 2(b) 可见, Zn 2p 的高分辨 XPS 能谱出现在结合能为 1021.3 和 1044.4 eV 处, 分别对应于

Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$, 证明 Zn 在催化剂体系中以 Zn^{2+} 的形式存在^[15]. 图 2(c) 中结合能位于 35.1 和 37.3 eV 归属于 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$, 表明 W 以 W^{6+} 形式存在^[16]. 如图 2(d) 所示, N 1s 经拟合后, 在结合能为 398.5 、 399.4 和 400.8 eV 处得到 3 个分峰, 分别对应于 PANI 的醌二亚胺 (—NH=)、苯二胺 (—NH—) 和质子化亚胺 (—NH⁺) 结构^[17]. 图 2(e) 为 C 1s 的 XPS 能谱, 经拟合后在 284.8 、 285.8 和 288.8 eV 处得到的 3 个分峰, 分别归属于 C—N、C—O 和 C—N=C 键^[18]. 如图 2(f) 所示, O 1s 在结合能为 529.6 和 531.7 eV 处形成的 2 个分峰, 分别对应晶格氧 (O_{latt}) 和表面吸附氧 (O_{ads})^[19].

2.3 SEM 和 TEM 分析

利用 SEM 和 TEM 对制备样品的形貌及结构进行表征, 探究了 PANI 和复合材料的微观形貌以及 ZnO 和 ZnWO₄ 的负载对 PANI 形貌的影响 (图 3). 由图 3(a) 可见, 纯 PANI 呈纤维状, 粗细均匀, 表面光滑, 无其他物种附着, 直径在 $250\sim300\text{ nm}$ 之间. 由图 3(b) 和 3(c) 可见, ZnO/PANI 和 ZnWO₄/PANI 均保持纤维形貌, 但表面不再光滑, 负载有大小不同的纳米颗粒. 其中 ZnO/PANI 表面 ZnO 颗粒较小, 均匀负载到纤维表面, 平均粒径约 50 nm . ZnWO₄/PANI 表面 ZnWO₄ 颗粒较大, 呈不规则正方形, 较

图 2 样品 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 的 XPS 谱图Fig.2 XPS spectra of the sample $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ (a) XPS full spectra, (b) $\text{Zn } 2p$, (c) $\text{W } 4f$, (d) $\text{N } 1s$, (e) $\text{C } 1s$, (f) $\text{O } 1s$

稀疏地分散在纤维表面, 平均边长 200 nm. 观察样品 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 的 SEM(图 3(d)) 发现, ZnO 纳米颗粒和 ZnWO_4 纳米正方体都均匀负载到纤维表面. 图 3(e) 为样品 $\text{ZnO}@\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 的 TEM 图, 在纤维表面同样观察到了均匀负载的纳米颗粒和分散不规则正方体. 高分辨透射电镜 (HRTEM) 图显示, 纳米颗粒和 PANI 纳米纤维在界面处存在着原子尺度上的紧密接触, 有两组不同宽度的晶格

条纹清晰可见. 如图 3(f) 所示, 宽度为 0.28 nm 的晶格间距对应 ZnO 的 (001) 晶面^[7], 而宽度为 0.25 nm 的晶格间距归属于 ZnWO_4 的 (100) 晶面^[20].

2.4 光电性能分析

图 4(a) 为样品紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱, 反映催化剂在紫外-可见光区域内对光的响应能力. 纯 PANI 对 250~800 nm 范围的光均有很好的吸收. 虽然 ZnO 和 ZnWO_4 属宽带隙半导体, 但与 PANI

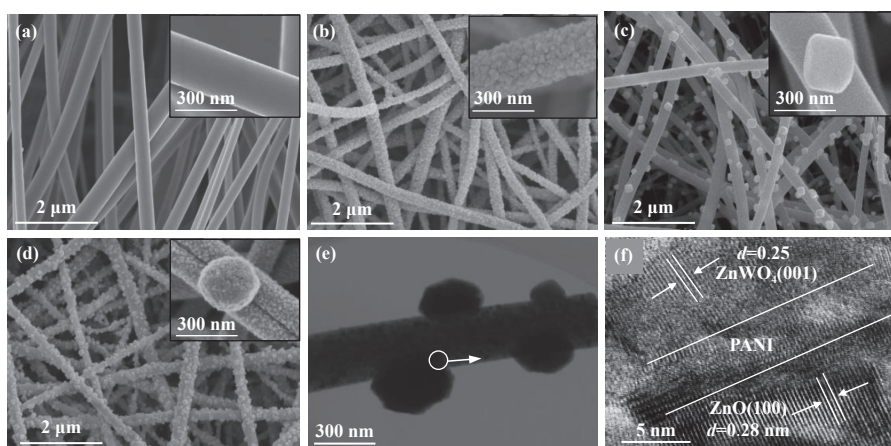


图 3 不同样品的 SEM 图 (a) PANI, (b) ZnO/PANI, (c) ZnWO₄/PANI 和 (d) ZnO@ZnWO₄/PANI; ZnO@ZnWO₄/PANI 的 TEM (e) 及 HRTEM (f) 图

Fig.3 SEM images of (a) PANI, (b) ZnO/PANI, (c) ZnWO₄/PANI 和 (d) ZnO@ZnWO₄/PANI and the TEM (e) and HRTEM (f) images of ZnO@ZnWO₄/PANI sample

复合后, ZnO/PANI、ZnWO₄/PANI 和 ZnO@ZnWO₄/PANI 的吸收范围均拓宽到可见光区, 增大了对光的利用率. 表明 PANI 的引入使 ZnO/ZnWO₄ 增强了对可见光的吸收, 从而可有效增加光生电子和空穴的数量, 更有利于光催化活性的提升. 通过分析光谱数据可以计算出材料的带隙值. 如图 4(b) 所示, 根据公式 $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ 计算得到 PANI 的带隙 (E_g) 为 3.1 eV, ZnO 和 ZnWO₄ 的 E_g 分别为 3.2 和 3.1 eV.

半导体材料的光致发光 (PL) 峰强度越高, 表明光生电子空穴的复合几率越大, 光生载流子分离效率越低. 如图 4(c) 可见, 在光照条件下, PANI 的 HOMO 轨道电子被激发到相应的 LUMO 轨道, 从而产生光生电子和空穴, 由于 PANI 具有一定的电导性, 这些光生电子和空穴很容易结合, 导致纯 PANI 展现出强的 PL 光谱峰. 由于 ZnO 或 ZnWO₄ 与 PANI 复合形成异质结, 光生电子和空穴通过界面间迁移, 改变了传输路径, 延长了存活寿命, 降低了彼此间的复合几率, 从而使得 ZnO/PANI 和 ZnWO₄/PANI 的 PL 峰强度降低. 催化剂 ZnO@ZnWO₄/PANI 的 PL 光谱峰强度最低, 说明 ZnO@ZnWO₄/PANI 并不是 ZnO/PANI 和 ZnWO₄/PANI 的简单组合. ZnO 和 ZnWO₄ 同时负载 PANI 后, 进一步优化了异质结界面结构, 增加了光生载流子数量, 提高了电子空穴的分离效率.

图 4(d) 为不同催化剂的瞬态光电流响应图. 光照时所有催化剂均产生了电流响应, 其中, PANI 的瞬态光电流强度最小 ($0.19 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$). 复合样品的

光电流强度明显增大, ZnO@ZnWO₄/PANI 的瞬态光电流强度最大 ($0.44 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$), 约为 PANI 的 2.3 倍. 说明 ZnO 和 ZnWO₄ 同时负载更有利于激发光生载流子的生成, 而且促进分离和转移. 图 4(e) 中的曲线是催化剂基于模拟电路测得并经过拟合的电化学阻抗 (EIS) 谱. 阻抗弧半径值大小与瞬态光电流值大小呈负相关. 图中, R_s 、 R_{ct} 、CPE 和 W_{sl} 分别代表电解质溶液电阻、电荷转移电阻、恒定相角元件和 Warburg 阻抗, 经拟合计算得出样品 PANI、ZnO/PANI、ZnWO₄/PANI 和 ZnO@ZnWO₄/PANI 的阻抗值分别为 14.8、6.5、4.9 和 2.3 k Ω , 表明样品 ZnO@ZnWO₄/PANI 具有最小的电荷转移电阻, 更有利于光生载流子的迁移和参与光催化反应. 通过 Mott-Schottky(M-S) 曲线可以测试 PANI、ZnO 和 ZnWO₄ 的平带电势, 由图 4(f) 可见, PANI 成键轨道的平带电位 (E_b) 为 0.88 V, 而 ZnO 和 ZnWO₄ 的 E_b 电位分别为 -0.10 和 0.20 V. 已知, p 型半导体用 M-S 计算出的 E_b 大概位于价带 E_{CB} 以上, 比其小 0.20 eV; n 型半导体用 M-S 计算出的 E_b 大概位于导带 E_{CB} 以下, 比它大 0.20 eV, 由此确定: PANI 的 HOMO 轨道 (E_{VB}) 电位为 1.08 eV; ZnO 和 ZnWO₄ 的 E_{CB} 电位分别为 -0.30 和 0.00 eV. 此外, 依据公式: $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 又可计算出 PANI 的 HOMO 轨道 (E_{CB}) 电位为 -2.02 eV, 而 ZnO 和 ZnWO₄ 的 E_{VB} 电位分别为 2.90 和 3.10 eV. 以上数据与文献报道接近^[21-23].

2.5 光催化性能分析

以 300 W 氙灯为光源, 对催化剂光催化 CO₂ 还

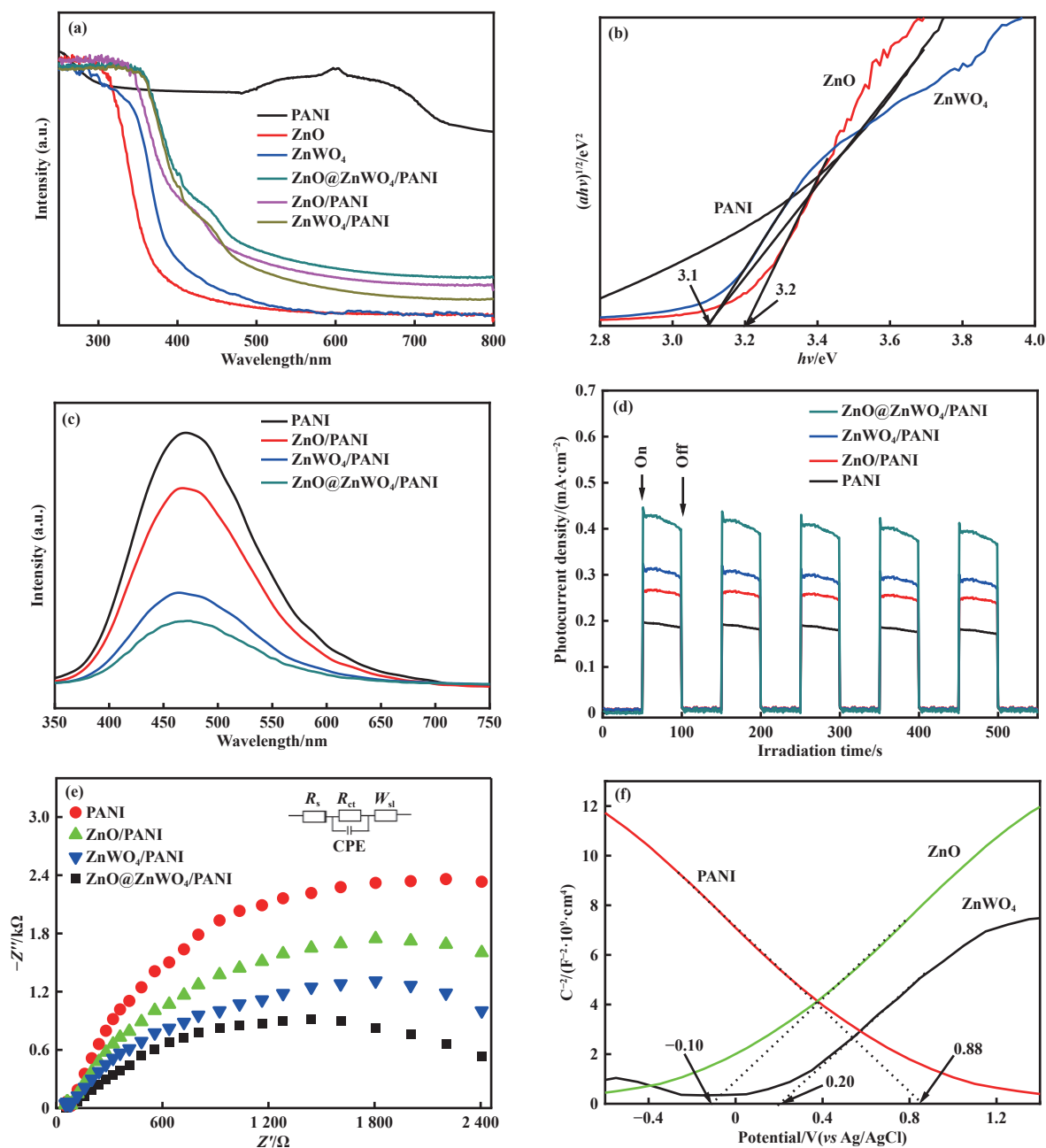


图 4 不同催化剂的光电性能

Fig.4 Photoelectric performance of the different catalysts

(a) UV-Vis DRS, (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$, (c) PL, (d) Transient photocurrent, (e) EIS, (f) M-S

原性能进行评价. 由图 5(a) 可知, 在不加入牺牲剂的情况下^[24], 光照 3 h, 所有样品均有 CH_4 和 CO 产生. 纯 PANI 光催化能力最弱, CH_4 和 CO 产率仅为 1.29 和 $1.37 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. 复合样品的光催化活性有所增强, ZnO/PANI 的 CH_4 和 CO 产率为 2.74 和 $3.58 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 的 CH_4 和 CO 产率为 4.53 和 $3.86 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. $\text{ZnO@ZnWO}_4/\text{PANI}$ 的 CH_4 和 CO 产率达到 11.88 和 $3.02 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 与

ZnO/PANI 和 $\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ 相比, 虽然 CO 产率略有减小, 但是 CH_4 的产率显著增加, 在碳产物中的选择性达到 80%, 表明 $\text{ZnO@ZnWO}_4/\text{PANI}$ 不仅具有强光催化还原性能, 较高的选择性, 而且具备生成 CH_4 的特性. 进一步分析 $\text{ZnO@ZnWO}_4/\text{PANI}$ 光催化 CO_2 还原生成 CH_4 和 CO 随时间的变化趋势, 由图 5(b) 可见, 反应开始 1 h, 在产物中同时检测到 CH_4 和 CO , 随着时间推移 CH_4 的生成量明显大于

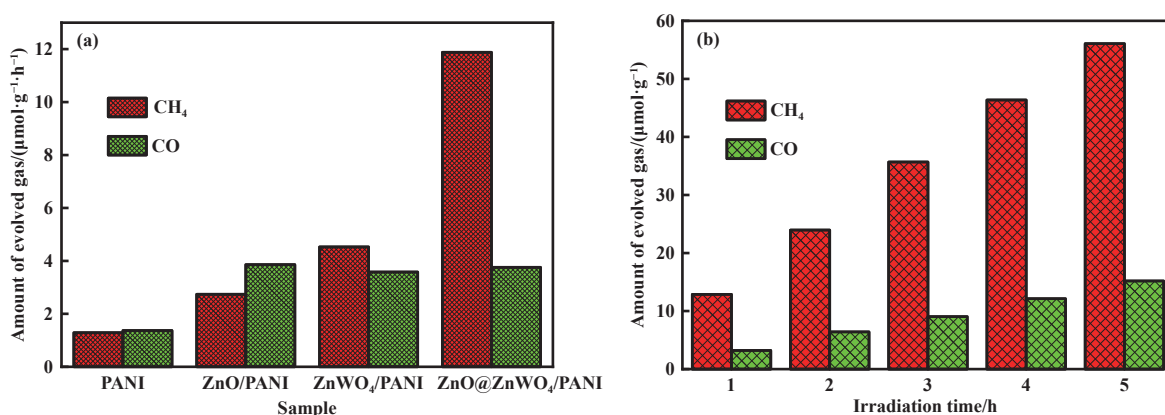


图 5 样品光催化 CO₂ 还原生成 CH₄ 和 CO 速率 (a) 以及还原产物生成量随时间变化趋势 (b)

Fig.5 The rate of sample photocatalytic CO₂ reduction to produce CH₄ and CO (a), as well as the trend of the amount of reduction products generated over time (b)

CO, 这说明 CH₄ 和 CO 是同步产生的, 且光催化反应过程是连续进行的。

良好地稳定性和循环再利用性能是催化剂走向产业化的必要条件。由于所制备的光催化剂呈纤维状, 粘附在特制石英表面皿中, 每次实验完成, 只要简单烘干后就可以重复使用。由图 6(a) 所示, 在多次光催化循环实验中, ZnO@ZnWO₄/PANI 的光催化效率基本保持不变, 第五次循环结束时, CH₄ 和 CO 的产率仍能保持在 90% 以上。图 6(b) 为 ZnO@ZnWO₄/PANI 催化剂循环反应前后的 XRD 和 TEM (插图) 对比图, 观察发现反应前后样品 XRD 衍射峰位置和形貌基本保持一致, 表明所制备的催化剂具有良好的稳定性和循环再利用特性。为了进一步分析产物 CH₄ 和 CO 中碳的来源, 利用同位素 ¹³CO₂ 作为反应气体进行实验。图 6(c) 为以 ¹³CO₂ 作为气源时分别在 $m/z=17$ 和 $m/z=29$ 处出现的两个信号, 对应着产物 CH₄ 和 CO, 这意味着产物的确是来自

光催化过程中充入的 CO₂ 气体, 而非其它物种。

2.6 光催化机理分析

为探究 ZnO@ZnWO₄/PANI 光催化 CO₂ 还原机理和双 S 型异质结的电荷迁移机制, 进行了电子顺磁共振 (EPR) 捕获实验, 以测试羟基自由基 (•OH) 和超氧自由基 (•O₂) 的生成情况。由图 7(a) 和 7(b) 所示, 光照条件下, 催化剂 ZnO/PANI、ZnWO₄/PANI 和 ZnO@ZnWO₄/PANI 的产物中均检测到 •OH 和 •O₂ 的特征信号, 而且 ZnO@ZnWO₄/PANI 的信号峰明显强于 ZnO/PANI 和 ZnWO₄/PANI, 表明 ZnO@ZnWO₄/PANI 更有利于自由基的生成。通过上述能带表征可知, PANI 的 LUMO 和 HOMO 能带电位分别小于 ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB 和 VB, 三者能级交错, 假设 ZnO/PANI 以及 ZnWO₄/PANI 之间形成双 Type-II 型异质结。其电荷迁移机制, 如图 7(c) 所示, 光照条件下, PANI 的 HOMO 轨道电子被激发到 LUMO 上, 空穴存留在 HOMO 轨道; ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 电子分别被激发到 CB 上。由

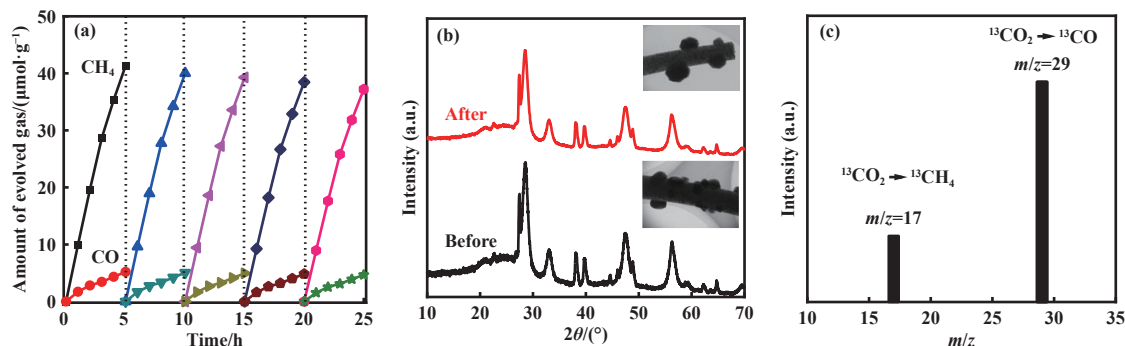


图 6 ZnO@ZnWO₄/PANI 光催化循环反应的产率 (a), 反应前后 XRD 和 TEM 图 (b), 以及同位素标记结果 (c)

Fig.6 The yield of ZnO@ZnWO₄/PANI photocatalytic cycling reaction (a), XRD and TEM images before and after the reaction (b), and results of isotope labeling (c)

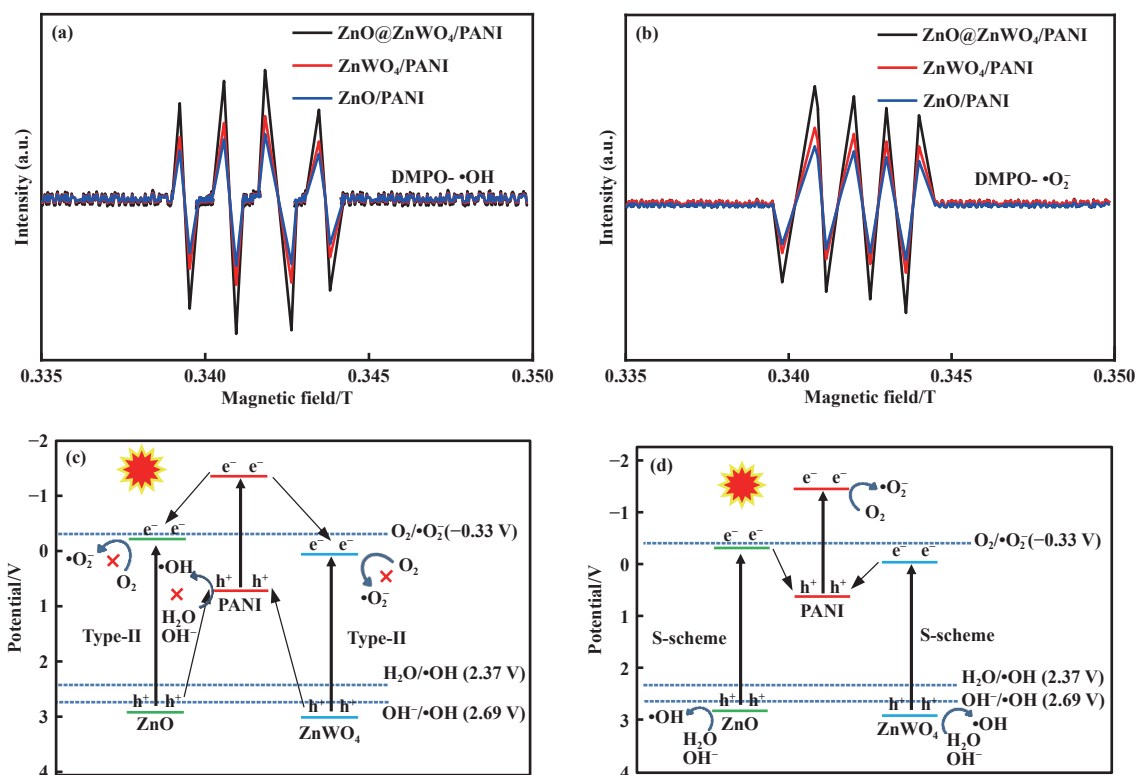


图 7 不同样品的 EPR 光谱以及 type-II 型和 S 型异质结电荷转移示意图

Fig. 7 EPR spectra of different samples and schematic representation of charge transfer of type II and type S heterojunctions

于电位差的存在, PANI 的 LUMO 电子穿过异质结分别迁移到 ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB, 而 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 空穴则迁移到 PANI 的 HOMO 上, 使光生电子和空穴得到较好地分离, 有利于光催化反应发生. 然而, 进一步分析发现, PANI 的 HOMO 电位 (1.08 eV) 远小于 H₂O/•OH (2.69 V) 或 OH⁻/•OH (2.37 V) 的电极电势, 无法将 H₂O 或 OH⁻ 氧化生成 •OH; 同理, ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB 电位分别为 (-0.30 eV) 和 (0.00 eV) 大于 O₂/•O₂⁻ (-0.33 V) 的电极电势, 也无法将 O₂ 还原成 •O₂⁻, 这与 EPR 捕获实验中同时检测到 •OH 和 •O₂⁻ 的结果相矛盾. 说明 ZnO/PANI 以及 ZnWO₄/PANI 之间构建双 Type-II 异质结的假设是不成立的. 因此我们依据 EPR 检测结果, 并结合光催化 CO₂ 还原反应, 给出双 S 型异质结电荷转移机制. 如图 7(d) 所示, 在内建电场和能带弯曲的双重作用下, ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB 电子分别穿过异质结迁移到 PANI 的 HOMO 轨道上, 并与 HOMO 上空穴相结合, 使 PANI 的 LUMO 轨道上的电子以及 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 空穴得到存留. 由于 PANI 的 LUMO 轨道电位 (-2.02 eV) 远低于 O₂/•O₂⁻ 的电极电势, 因此可以将 O₂ 还原生成 •O₂⁻. 而 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 电位均高于 H₂O/•OH 或

OH⁻/•OH 的电极电势, 可以同时 H₂O 或 OH⁻ 氧化成 •OH. 这与 EPR 结果完全吻合, 并为 ZnO@ZnWO₄/PANI 光催化 CO₂ 还原机理分析提供了有效依据.

基于以上分析, 给出 ZnO@ZnWO₄/PANI 双 S 型异质结光催化 CO₂ 还原反应机理. 如图 8 所示, 由于 PANI 属于 *p* 型半导体, LUMO 和 HOMO 轨道能级位置较低, 其费米能级 (*E_f*) 也更靠近 HOMO 轨道, 而 ZnO 和 ZnWO₄ 属 *n* 型半导体, *E_f* 更靠近 CB 位置. 当 PANI 与 ZnO 和 ZnWO₄ 复合构建异质结后, 三者紧密接触, PANI 中的电子会自发地流入 ZnO 和 ZnWO₄ 中, 使 ZnO 和 ZnWO₄ 中积累大量电子, 在其界面处形成电子积累层. 而 PANI 则带正电, 在其界面处形成电子耗尽层. 为使三者的费米能级趋于平衡, ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB 向下弯曲, PANI 的 HOMO 轨道向上弯曲, 分别构建出由 PANI 到 ZnO 以及 PANI 到 ZnWO₄ 的两个内建电场 (IEF). 在能带弯曲和内建电场的协同作用下, ZnO 和 ZnWO₄ 的 CB 电子迁移到 PANI 的 HOMO 轨道, 并与 HOMO 上的空穴结合, 将高还原性光生电子存留在 PANI 的 LUMO 轨道上, 高氧化性空穴存留在 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 上, 形成双 S 型异质结光催化机理. 由于 PANI 的 LUMO 轨道电位远

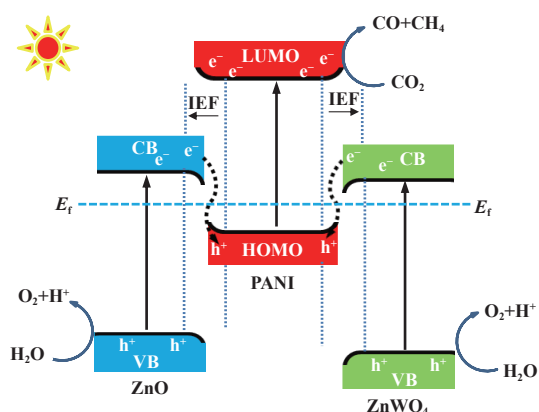


图 8 双 S 型异质结能带结构及光生载流子迁移示意图
Fig.8 Schematic diagram of band structure and photon-generated carriers of double S-scheme heterojunction

低于 CO₂/CH₄(-0.24 V) 和 CO₂/CO(-0.53 V) 还原电位^[25-29], 因此, 可以将催化剂表面吸附的 CO₂ 还原成 CH₄ 和 CO. 而 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 上高氧化性的空穴则与 H₂O 蒸汽反应生成 O₂ 被消耗掉. 这种双 S 型异质结光催化 CO₂ 还原反应机理, 不仅改变了 ZnO/ZnWO₄ 异质结光生载流子的迁移路径, 提高体相载流子的分离效率, 而且将高还原性光生电子留存在 PANI 的 LUMO 上, 使 ZnO@ZnWO₄/PANI 复合材料具有高效光催化 CO₂ 还原性能.

3 结论

本文以 PANI 纳米纤维为基质, 采用水热法将 ZnO 和 ZnWO₄ 同步构筑在 PANI 纤维上, 制备了 ZnO@ZnWO₄/PANI 复合纤维材料, 并表现出良好的光催化活性, 可以将 CO₂ 还原成 CH₄ 和 CO 等可再生资源, 模拟太阳光照射 3 h, CH₄ 和 CO 产率分别达到 11.88 和 3.02 μmol·h⁻¹·g⁻¹. 其优异的光催化性能归因于 PANI 与 ZnO 和 ZnWO₄ 形成的双 S 型异质结结构, 在内建电场和能带弯曲的双重作用下, 有效的抑制光生载流子重组, 在 PANI 的 LUMO 轨道上存留的高活性光生电子, 可以将纤维表面吸附的 CO₂ 还原成 CH₄ 和 CO, 在 ZnO 和 ZnWO₄ 的 VB 上保留的高活性光生空穴, 将水蒸汽氧化成 O₂ 被消耗掉, 无需外加牺牲剂. 另外 ZnO@ZnWO₄/PANI 具有良好的稳定性和循环再利用特性, 5 次循环反应后, 产物产率仍能保持在 90% 以上. 该工作为进一步研究金属半导体氧化物用于 CO₂ 还原催化剂体系构建提供了可能的合成路线和主要参考.

参考文献:

- [1] Hepburn C, Adlen E, Beddington J, *et al.* The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, **575**(7781): 87-97.
- [2] 兰钰婕, 梁卿, 黄晓卷, 等. 探究超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片高效光催化 CO₂ 还原活性 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(2): 121-129. [Lan Y J, Liang Q, Huang X J, *et al.* Unveiling the activity origin of ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(2): 121-129.]
- [3] Satuf M L, Macagno J, Manassero A, *et al.* Simple method for the assessment of intrinsic kinetic constants in photocatalytic microreactors[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **241**: 8-17.
- [4] Hezam A, Namratha K, Drmosh Q A, *et al.* Direct Z-scheme Cs₂O-Bi₂O₃-ZnO heterostructures for photocatalytic overall water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(43): 21379-21388.
- [5] Benson E E, Kuboak C P, Sathrum A J, *et al.* Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(1): 89-99.
- [6] Xie S J, Zhang Q H, Liu G D, *et al.* Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(1): 35-59.
- [7] Zhang C L, Zhang H L, Zhang K Y, *et al.* Photocatalytic activity of ZnWO₄: Band structure, morphology and surface modification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(16): 14423-14432.
- [8] Wang F Z, Li W J, Gu S N, *et al.* Fabrication of FeWO₄@ZnWO₄/ZnO heterojunction photocatalyst: Synergistic effect of ZnWO₄/ZnO and FeWO₄@ZnWO₄/ZnO heterojunction structure on the enhancement of visible-light photocatalytic activity[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, **4**(12): 6288-6298.
- [9] Bharadwaj R, Madhushree R, Sunaja D K R, *et al.* Enhancing photocatalytic performance through surfactant-assisted electrochemical synthesis: Surface modification of hierarchical ZnO morphologies with Ag/ZnWO₄ nanoparticles[J]. *J Mol Struct*, 2024, **1306**: 137835.
- [10] Somdee A, Wannapop S. Enhanced photocatalytic behavior of ZnO nanorods decorated with a Au, ZnWO₄, and Au/ZnWO₄ composite: Synthesis and characterization[J]. *Colloid Interface Sci Commun*, 2022, **47**: 100591.

- [11] Carvalho K T G, Lopes O F, Ferreira D C, *et al.* ZnO: ZnWO₄ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for pollutant degradation in liquid and gas phases[J]. *J Alloys Compd*, 2019, **797**: 1299–1309.
- [12] Avelar Dutra F V, Pires B C, Nascimento T A, *et al.* Polyaniline-deposited cellulose fiber composite prepared *via in situ* polymerization: Enhancing adsorption properties for removal of meloxicam from aqueous media[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(21): 12639–12649.
- [13] Zare N, Kojoori R K, Abdolmohammadi S, *et al.* Ultrasonic-assisted synthesis of highly effective visible light Fe₃O₄/ZnO/PANI nanocomposite: Thoroughly kinetics and thermodynamic investigations on the Congo red dye decomposition[J]. *J Mol Struct*, 2022, **1250**(3): 131903.
- [14] Adabavazeh H, Saljooqi A, Shamspur T, *et al.* Synthesis of polyaniline decorated with ZnO and CoMoO₄ nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of imidacloprid pesticide under visible light[J]. *Polyhedron*, 2021, **198**(6): 115058.
- [15] Zhang G P, Wu H, Chen D Y, *et al.* A mini-review on ZnIn₂S₄-based photocatalysts for energy and environmental application[J]. *Green Energy Environ*, 2022, **7**(2): 176–204.
- [16] Wang J J, Tang L, Zeng G M, *et al.* Plasmonic Bi metal deposition and g-C₃N₄ coating on Bi₂WO₆ microspheres for efficient visible-light photocatalysis[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, **5**(1): 1062–1072.
- [17] Chen S G, Wei Z D, Qi X Q, *et al.* Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(32): 13252–13255.
- [18] Garcla-fernandez M J, Pastor-Blas M M, Epron F. Proposed mechanisms for the removal of nitrate from water by platinum catalysts supported on polyaniline and polypyrrole[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **225**: 162–171.
- [19] Wang L L, Ma W H, Fang Y F, *et al.* Bi₄Ti₃O₁₂ synthesized by high temperature solid phase method and its visible catalytic activity[J]. *Procedia Environ Sci*, 2013, **18**: 547–558.
- [20] Turgeman R, Tirosh S, Gesanken A. Growing ZnO crystals on magnetite nanoparticles[J]. *Chem-Eur J*, 2004, **10**(7): 1845–1850.
- [21] 杨思娴, 钟文钰, 李超贤, 等. 聚苯胺纳米线/SnO₂ 复合光催化材料的光化学制备与性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, **42**(6): 1942–1951. [Yang S X, Zhong W Y, Li C X, *et al.* Photochemical fabrication and performance of polyaniline nanowire/SnO₂ composite photocatalyst[J]. *Chem J Chin Univ*, 2021, **42**(6): 1942–1951.]
- [22] Pan W, Han Y F, Wang Z G, *et al.* An efficiency of 14.29% and 13.08% for 1 cm² and 4 cm² flexible organic solar cell enabled by sol-gel ZnO and ZnO nanoparticles bilayer electron transporting layers[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(31): 16889–16897.
- [23] Wang S, Zhang M Y, Feng J, *et al.* *In-situ* polymerization of polyaniline modified by phosphotungstic acid on the surface of hollow carbon for two-way efficient reduction of nitrate in water[J]. *Chem Eng J*, 2022, **430**: 133175.
- [24] 叶朕, 罗皓霖, 上官文峰, 等. 光催化还原二氧化碳全反应的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(2): 174–186. [Ye Z, Luo H L, Shangguan W F, *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(2): 174–186.]
- [25] 杜民兴, 孙玉霞, 闫长增, 等. 一锅法制备 1T/2H-WS₂/WO₃ 异质结用于紫外可见光催化的 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 523–527. [Du M X, Sun Y X, Yan C Z, *et al.* One-pot synthesis of WS₂/WO₃ heterojunction for UV-visible-light-driven CO₂ reduction to CO[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 523–527.]
- [26] Tu W G, Zhou Y, Zou Z G. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(27): 4607–4626.
- [27] 赫山林, 王庆庆, 李银辉. 金属催化剂光热催化 CO₂ 还原的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 512–521. [He S L, Wang Q Q, Li Y H. Research progress of photothermal reduction of CO₂ catalyzed by metal catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 512–521.]
- [28] 李春霞, 贾美林, 郭少红, 等. 金属纳米簇在 CO₂ 光催化还原中的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 614–624. [Li C X, Jia M L, Guo S H, *et al.* Research progress of carbon dioxide photoreduction based on the catalyst of metal nanoclusters[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 614–624.]
- [29] 刘科宜, 陈巧玲, 孙容, 等. 光催化剂活性位点调控及其光还原 CO₂ 制 C₂₊ 产物研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(4): 389–396. [Liu K Y, Chen Q L, Sun R, *et al.* Progress of photocatalyst active site modulation and its photoreduction of CO₂ to C₂₊ products[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(4): 389–396.]

PANI Induced ZnO@ZnWO₄ to Construct Double S-scheme Heterojunction for Photocatalytic CO₂ Reduction

LI Yuejun¹, CAO Tieping^{1*}, SUN Dawei²

(1. School of Medicine, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 570100, China;

2. College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

Abstract: Zn-based semiconductor materials, such as ZnO and ZnWO₄, are widely studied in photocatalysis. However, due to the problems of electron-hole pair fast recombination and high conduction potential, they do not have photocatalytic CO₂ reduction activity. In this paper, ZnO@ZnWO₄/PANI composite fiber photocatalytic material was successfully prepared by using polypheniline fiber with specific morphology (PANI) as composite unit, zinc nitrate as zinc source, sodium hydroxide and ammonia as mineralizer. XRD, SEM, TEM, UV-Vis DRS and photoluminescence spectroscopy were used to characterize the phase composition, microstructure and photoelectric properties of the composite fiber materials. The formation of double S-scheme heterojunction over ZnO@ZnWO₄/PANI determined by electron EPR and photocatalytic reaction process, which not only promotes the effective separation of photogenerated electron-hole pairs, but also reduces the reduction potential of ZnO@ZnWO₄, and has the capacity to photocatalytic CO₂ reduction. Under simulated solar irradiation for 3 h, the formation rates of CH₄ and CO reached to 11.88 and 3.02 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively.

Key words: double S-scheme heterojunction; PANI; composite fibers; photocatalytic CO₂ reduction

版权声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社有限公司(中国知网)、重庆维普资讯有限公司、北京万方数据股份有限公司万方数据电子出版社、北京世纪超星信息技术发展有限责任公司在其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。

《分子催化(中英文)》编辑部