

异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用

张志锋¹, 张洋洋¹, 杨桂珍¹, 朱亚辉¹, 孙秀果^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 河北省交通工程材料重点实验室, 河北 石家庄 050043)

摘要:光催化剂利用太阳能可以充分降解生活及工业废水中的有机污染物。与其他传统方法相比,在催化效率、低毒、可回收性等性能上,有着无可比拟的优越性。半导体材料在吸收能量大于或等于其禁带宽度的光子后产生电子及空穴,经过一系列的反应,转化为具有强氧化能力的羟基自由基,来降解染料等工业废品。由于晶体结构缺陷及自身结构等特征,光生电子与空穴极易发生复合,使得产生的活性羟基自由基数量变少,减弱光催化能力。异质结构的存在,加速了电子与空穴的分离,延长电子空穴的存活寿命,对提高光催化活性有着重要的影响。

关键词:光催化剂; 异质结构; 电子空穴对; 光降解

中图分类号:O61 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-0373(2015)03-0044-06

0 引言

国际纯粹与应用化学联合会 2007 年在“光化学术语大典”中给出光催化的定义:在紫外光、可见光或红外光照射下,光催化剂吸收光后改变化学反应或初始反应速率,并引起反应成分的化学改变。光催化剂在光催化反应中起到关键作用,它在吸收光后能够使得反应物质发生化学变化,激发态的光催化剂能够循环多次地与反应物作用生成中间物质,并通过这种作用保证自身在反应前后不变^[1]。虽然早在 20 世纪 60 年代就已经证明,利用光催化反应中形成的电子和空穴对以及产生的一系列具有高氧化还原电位活性物质,可以将有机物完全氧化为 CO_2 和 H_2O ^[2]。但是直到 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda 在《Nature》刊物上发表了二氧化钛电极光催化分解水同时产生氢气和氧气的文章^[3],半导体光催化的研究才受到世界各国学者的重视。时至今日,以 TiO_2 为代表的宽禁带半导体材料的光催化技术仍是国内外研究的热点。在光降解有机污染物、染料、光解水制氢等方面, TiO_2 与 ZnO 均表现出了优异的光催化性能,研究与应用最为广泛^[4-8]。但是 TiO_2 大的禁带宽度(3.2 eV),使其只能利用占太阳能谱 5% 左右的紫外线,很大程度限制了对太阳能等清洁能源的利用。限制 TiO_2 广泛应用的另一个原因是 TiO_2 光生电子与空穴较强的复合能力,大大缩短了光生电子的寿命,降低了光催化效率。

针对上述两个问题,众多学者开展了大量卓有成效的研究工作。例如, Bi_2O_3 、 CdS 、 CuInSe_2 等大量窄禁带半导体催化剂被发现^[9-11]。需要指出的是,许多窄禁带半导体光催化剂尽管具有较小的禁带宽度($E_g < 2.0$ eV),但由于电子空穴对具有更快的复合速率,使得其纯相可见光催化效果达不到预期^[12-13]。近年研究表明金属氧化物掺杂也对减小禁带宽度及提高光催化活性有重要影响。J. Li^[14] 等利用 Fe_2O_3 修饰 Bi_2O_3 ,通过形成异质结构,加速电子分离,产生更多催化活性体,从而提高光催化。 Cu_2O 、 CeO_2 等氧化物掺杂 Bi_2O_3 的研究也得到了许多应用^[15-16]。除了通过与窄带系半导体复合提高光催化活性外,还可通过

收稿日期:2014-06-20 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2015.03.09

基金项目:河北省自然科学基金(B2013210020, E2012210013);河北省高校重点学科建设项目资助。

作者简介:张志锋(1989-),男,硕士研究生,主要从事无机非金属材料的研究。E-mail:zzf_0201@126.com

张志锋,张洋洋,杨桂珍,等.异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2015,28(3):

金属离子、非金属离子、稀有金属掺杂等方式实现。J. Li^[17]等用溶胶-凝胶法制备了镉掺杂的 Bi_2O_3 催化剂; L. Yin^[18]等用金属钇掺杂 Bi_2O_3 , 与纯相相比, 其光催化活性均有提高。Sr、Fe、La、V、Pb、Ag、Co 等离子掺杂 Bi_2O_3 所制备光催化剂也都显示了较强的可见光响应特性^[19-21]。金属离子掺杂提高光催化活性的主要原因是金属离子在晶格结构中作为光生电子的迁移载体, 加速了电子的转移, 从而提高光催化活性。

在光催化剂的研究中, 尽管异质结构在提高光催化活性方面有着重大的影响, 但是有关异质结构的综述性文章并不多见。因此在众多研究者合成异质结构半导体提高光催化活性的基础上, 本文着重分析总结了异质结构在提高光催化活性方面的作用。

2 光催化原理及光生电子空穴对的分离机理

位于半导体价带的电子在吸收大于或等于禁带宽度的能量后, 电子从价带跃迁到导带, 同时, 在价带位置留下相同摩尔数的空穴。光生电子-空穴对与溶解氧和水反应, 生成极强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和还原性的 O_2^- 离子。羟基自由基与 O_2^- 离子均可以与有机污染物, 如甲基橙、罗丹明 B 等反应, 将其降解为无害的 CO_2 、 H_2O 等小分子, 从而达到除污的目的。其反应过程可以用图 1 来进行说明。

对于单一物质光催化剂, 光催化过程中光生电子-空穴的快速复合成为影响其光催化能力的关键因素。尽管由于窄禁带半导体可通过能带偏移增强光生电荷的有效分离, 然而作为常见光催化剂的 n 型半导体不利于空穴迁移, 使得电子与空穴复合几率增加, 限制了光催化活性的提高。因此, 为提高光催化活性, 在研究新的窄禁带光催化剂的同时, 很多学者更注重借助不同类型半导体复合, 在复合物界面间产生异质结构, 降低电子空穴复合几率, 从而达到提高光催化效率的目的。

将 p 型半导体与 n 型半导体复合, 即可形成具有异质结构的半导体。p-n 异质结的存在, 极大地提高电子迁移能力, 降低复合几率, 加速电子-空穴分离, 促使产生更多的催化活性体。将一具有可见光响应特性的半导体催化剂(如 Cu_2O)与一具有紫外光响应的催化剂(如 TiO_2)相复合, 产生异质结构。根据文献^[22]报道, 在可见光照射下, 小禁带宽度半导体(如 Cu_2O)位于价带位置上电子被激发跃迁到导带, 而大禁带宽度(如 TiO_2)的电子则不发生跃迁。在这个过程中, Cu_2O 作为光敏剂提供电子和空穴, 催化目标物降解。 Cu_2O 和 TiO_2 均有紫外响应特性, 因此在紫外光的照射下二者均可作为光敏剂提供电子和空穴。由于异质结构的存在, 为光生电子和空穴的移动提供了可能。半导体界面间的异质结构中, 会产生一定范围的电子区。在此电子区内, 由于电极效应, 电子会向更正的区域移动, 而空穴则会向更负的方向移动。从而加速了电子空穴分离, 进一步增加了光催化活性。

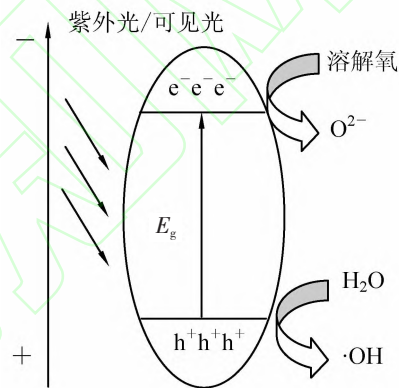


图1 光催化反应过程示意图

3 两种典型的异质结构

3.1 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结构

Ag 化合物均表现出较好的可见光催化活性^[23-25], 其中 Ag_2O 是典型的窄带半导体($E_g = 1.2 \text{ eV}$), 将 Ag_2O 与 TiO_2 复合, Ag_2O 作为光敏剂产生光生电子与空穴, TiO_2 作为催化中心, 利用电子转移进行光催化活动。 Ag_2O 具有极强的电负性(θ 电位为 -31.4 mV), 使其可以很好地吸附在粗糙化的 TiO_2 表面形成异质结构。根据此理论为基础, 设计制备出 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米棒状异质结构^[26]。 Ag_2O 与 TiO_2 均具有紫外响应特性, 因此在紫外光的照射下, Ag_2O 与 TiO_2 均可产生光生电子。光生电子与 H_2O 反应产生极强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。在通常的情况下, 由于异质结构中电子区域的存在, 并且由于 Ag_2O 是良好的电子捕获剂, 使得 TiO_2 产生光生的电子向 Ag_2O 转移。电子与 Ag_2O 接触后, 一部分用于还原 Ag_2O 产生金属单质 Ag。另一部分电子则与水中的溶解氧进行反应, 生成强氧化性羟基自由基。由于光生电子大量被 Ag_2O 捕获, 减小电子与空穴的复合几率, 延长电子空穴寿命, 进一步增加光催化效率。此

外,在光照下生成的空穴可以与水反应生成羟基自由基,从而进一步参与到光催化反应中。

在可见光照射下,由于 TiO_2 大的禁带宽度,使得只有 Ag_2O 可以产生光生电子。 Ag_2O 的导带位置比 TiO_2 的导带位置更负(Ag_2O 的导带位置位于 -2.0 V , TiO_2 导带位置位于 -0.8 V),位于 Ag_2O 导带位置上的电子在异质结微小电场的作用下,快速转移到 TiO_2 导带上去。 TiO_2 的价带位置比 Ag_2O 价带位置更正(Ag_2O 的价带位置位于 -0.7 V , TiO_2 价带位置位于 2.4 V),使得 Ag_2O 价带上空穴不能向 TiO_2 价带转移。通过光生电子快速转移,从而使电子与空穴有效分离,产生更多的催化活性体,提高光催化活性。

此外,由于在催化反应过程中 Ag_2O 与电子反应生成金属单质 Ag ,虽然一定程度可以阻止电子和空穴的复合,但使得 Ag_2O 的含量减少。从而,在重复利用过程中,会降低光催化能力。光生电子的转移与价带位置如图 2 所示。尽管 Ag 化合物表现出优秀的光催化能力,但 Ag 化合物的不稳定性阻止其广泛应用。在紫外光下、长时间放置、高温等非极端条件均可使金属 Ag 从银化合物中分解出来。在循环光催化测试中,四次及以后光催化效率明显下降,已经不能满足于应用需要。因此,在 Ag 化合物催化剂的应用中,如何提高 Ag 化合物的稳定性,成为亟待解决的一个重要课题。

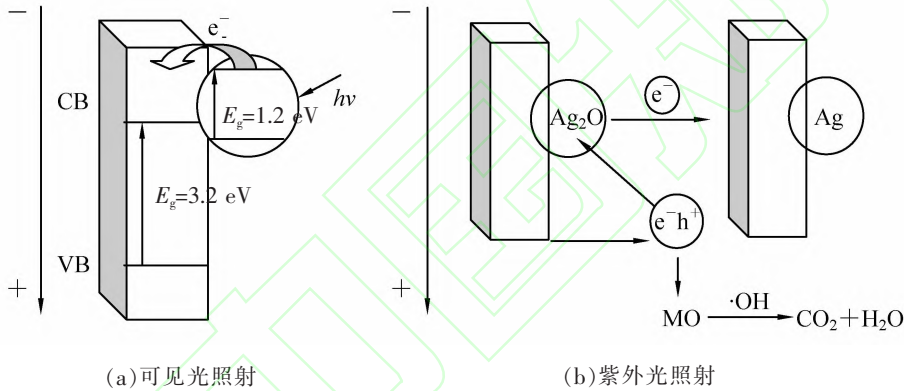


图 2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结构体系中光生电子转移示意图

3.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 异质结构

在半导体光催化剂中, Bi_2O_3 的可见光响应特性,越来越受到研究者的关注。 Bi_2O_3 存在四种晶型,分别是 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[27-28]。 Bi_2O_3 的四种晶型中, α -与 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 分别为低温及高温稳定相, β -与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 则为亚稳相。不同晶型 Bi_2O_3 均表现出较好的可见光吸收性及光催化活性,其活性大小为: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[6]。 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 化合物作为窄带半导体,对可见光具有较强的吸收。因此,将二者复合,制备具有异质结构、高可见光催化效率的复合半导体催化剂,成为一个热门研究方向。此外, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 具有铁磁性特点,可以利用强磁场将其回收,减少二次污染。同时研究表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合半导体催化剂具有循环稳定性^[29]。

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为铋源,通过沉淀法制备具有异质结构 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 光催化剂。 Bi_2O_3 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰在 X 射线衍射(XRD)测试分析谱图中均已出现,表明合成的催化剂中包含 Bi_2O_3 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 二者成分。在 X 射线光电子能谱(XPS)分析中,位于 158.6 eV 与 163.9 eV 的峰值表明材料中含有 Bi^{3+} ; 133.2 eV 与 134.9 eV 的两个峰值表明样品材料中存在 Sr^{2+} ;同时, 711.3 eV 与 725.1 eV 证明材料中存在 Fe^{3+} 。XPS 的测试结果与 XRD 的测试结果一致,表明样品中均存在 Bi_2O_3 相与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相。在透射电镜(TEM)与高清透射电镜(HRTEM)拍摄样品照片中,薄片状的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒均匀地分布在 Bi_2O_3 表面,使之在界面处形成异质结构。

Bi_2O_3 的禁带宽度为 2.83 eV , 40% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合催化剂的禁带宽度为 2.72

eV。由于较小的禁带宽度($E_g < 3.2$ eV),纯相 Bi_2O_3 与复相 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在可见光下均有响应特性。因此在受到可见光($\lambda > 400$ nm)的照射时,位于价带上的电子发生跃迁,从价带转移到导带,产生光生电子。对于纯相材料,由于表面缺陷及形貌等原因,光生电子与空穴极易复合,从而降低光催化效率。对于小禁带宽度($E_g < 2$ eV)的半导体,此现象最为明显。 Bi_2O_3 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合在界面间形成的异质结构,则加速了电子与空穴的转移,很大程度地提高了催化效率。

Bi_2O_3 的价带与导带位置分别位于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的价带与导带位置之下。对于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 所产生的光生电子,则在界面异质结构微小电场的作用下,倾向于向电极性更正的方向发生转移,因此,电子从 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的导带位置转移到 Bi_2O_3 的导带位置上,直至电荷达到一个平衡。同时,位于 Bi_2O_3 价带位置上的光生空穴,则由于库仑力,倾向于向电极性更负的方向发生转移,因此,空穴从 Bi_2O_3 价带位置转移到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 价带位置,直至微小电场达到平衡。通过异质结构转移光生电子与空穴,从而使电子与空穴发生有效分离。分离出来的电子则与水中的 O_2 和水反应,生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 OH^- ; 空穴则与水反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 H^+ 。位于水中 H^+ 与 OH^- 极易反应,进一步促进了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成,间接地提高催化效率。在可见光的照射下,电子与空穴的转移过程见图3。

光生电子与空穴的有效分离主要是由于异质结构间的库仑力的作用。因此,为了使异质结构在电子与空穴的分离中产生作用,复合催化剂的导带与价带位置必须相匹配。形成使电子更倾向于流向正极性的导带和空穴更倾向于流向负极性的价带的 p-n 型异质结构。

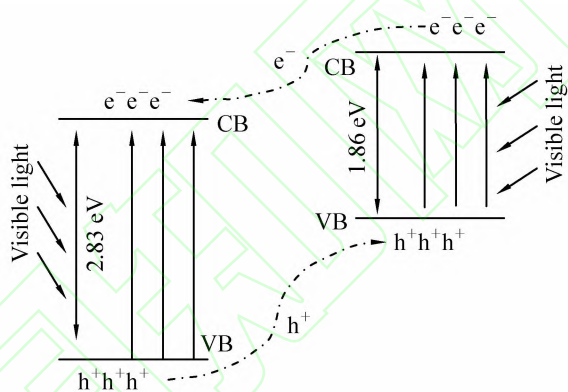


图3 可见光照射下 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 异质结构中光生电子转移示意图

4 结论

光催化反应降解污染物越来越受到重视,探究新物质、掺杂改性、催化剂复合等多种方法已经应用于光催化研究中,并且取得了一系列丰硕成果。在复合催化剂界面间产生异质结构,加速光生电子与空穴的分离,从而提高光催化效率,已经成为光催化机理中重要的一部分。通过介绍两种典型的异质结构复合催化剂,说明电子空穴转移机理,为进一步开发新型异质结构提供理论基础。

参 考 文 献

- [1]Braslavsky S. E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition[J]. Pure and Applied Chemistry 2007, 79(3): 193-465.
- [2]McLintock I. S., Ritchie M., Reactions on titanium dioxide: photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1965, 61: 1007-1016.
- [3]Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [4]Aazam E S. Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO_2 /multi-walled carbon nanotubes nano-composite[J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 6705-6711.
- [5]Wang Y, Zhu S, Chen X, et al. One-step template-free fabrication of mesoporous ZnO/TiO_2 hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 263-271.
- [6]于刚, 张光磊, 付华. $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米多孔纤维的制备及其氧储存能力分析[J]. 石家庄铁道大学学报, 2014, 27(3): 33-38.
- [7]Ma J, Das S, Yang C, et al. Hydrothermally-assisted selenization of CuInSe_2 thin films on copper foils[J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 7555-7560.
- [8]武志敏, 罗勇, 李贵燕. 生物质焦油裂解催化剂的微观结构与催化特性的关联性研究[J]. 石家庄铁道大学学报, 2013,

26(1): 50-54.

- [9] 邹文, 郝维昌, 信心, 等. 不同晶型 Bi_2O_3 可见光光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1971-1976.
- [10] 杜娟, 李越湘, 彭绍琴, 等. 用水热、溶剂热方法制备纳米 CdS 粒子及其光催化性能[J]. 功能材料, 2005, 10: 129-132.
- [11] 常溪, 杨立宁, 齐海波. 多次纺丝与退火对 ITO 薄膜表面均匀性地影响[J]. 石家庄铁道大学学报, 2014, 27(2): 100-104.
- [12] Nazir A, Toma A, Shah N A, et al. Effect of Ag doping on opto-electrical properties of CdS thin films for solar cell applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 609: 40-45.
- [13] Mera A C, Moreno Y, Pivan J Y, et al. Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 289: 7-13.
- [14] Li J, Zhong J, He X, et al. Enhanced photocatalytic activity of Fe_2O_3 decorated Bi_2O_3 [J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 527-534.
- [15] Abdulkarem A M, Aref A A, Abdulhabeed A, et al. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ nanoflowers by hydrothermal method and its photocatalytic activity enhancement under simulated sunlight[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 560: 132-141.
- [16] Bourja L, Bahcine Bakiz, Benlhachemi A, et al. Structural, microstructural and surface properties of a specific $\text{CeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ multiphase system obtained at 600 °C [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(3): 608-614.
- [17] Li J, Zhong J, Zeng J, et al. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi_2O_3 prepared by sol-gel method [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(2): 379-384.
- [18] Yin L, Dai Y, Niu J. Crystalline transformation and photocatalytic performance of Bi_2O_3 by yttrium doping[J]. Materials Letters, 2013, 92: 372-375.
- [19] Faisal M, Ibrahim A A, Bouzid H, et al. Hydrothermal synthesis of Sr-doped $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 387: 69-75.
- [20] Liang J, Zhu G, Liu P, et al. Synthesis and characterization of Fe-doped $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ porous microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 72: 272-282.
- [21] Xie J, Lü X, Chen M, et al. The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped Bi_2O_3 [J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(1): 43-47.
- [22] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J. Photocatalytic activity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions[J]. Catalysis Today, 2005, 101(3/4): 315-321.
- [23] 韩秀秀, 何文, 张旭东等. 磷酸银纳米粒子的合成及机理分析[J]. 山东陶瓷, 2010, 33(1): 26-28.
- [24] Zhu L, Wei B, Xu L, et al. $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ cinoisutes: synthesis, characterization and high efficient photocatalytic activities[J]. CrystEngComm, 2012, 14: 5705-5709.
- [25] Tang J, Liu Y, Li H, et al. A novel Ag_3AsO_4 visible-light-responsive photocatalyst: facile synthesis and exceptional photocatalytic performance[J]. Chemical Communication, 2013, 49: 5498-5500.
- [26] Zhou W, Liu H, Wang J, et al. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity[J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(8): 2385-2392.
- [27] Hao W, Gao Y, Jing X, et al. Visible light photocatalytic properties of metastable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with different morphologies [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(2): 192-196.
- [28] Balachandran B, Swaminathan M. Facile fabrication of heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(50): 26306-26312.
- [29] Xie T, Liu C, Xu L, et al. Novel heterojunction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnetic photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry, 2013, 117(46): 24601-24610.

工安全可控,隧道结构稳定,无安全事故发生,风险控制措施有效地降低了对环境风险源的影响。

参 考 文 献

[1]Burland J B, Standing J R, Jardine F M. Building response to tunneling case studies from construction of the Jubilee Line Ex-tension London[J]. Thomas Telford Publishing, 2001(2): 509-545.

[2]赵立财. 浅埋大跨径软土地层公路隧道下穿既有铁路车站路基施工技术[J]. 现代隧道技术, 2014, 51(6): 161-165.

[3]丁维利, 赵永明, 初厚永, 苏杰. 浅埋大断面黄土隧道下穿既有铁路施工技术[J]. 现代隧道技术, 2008, 45(6): 76-81.

[4]张文斌. 某新建轨道交通工程下穿既有高速铁路桥梁方案研究[J]. 铁道标准设计, 2005, 59(5): 82-85.

[5]高云娇, 娄国充, 宋杨. 铁路隧道下穿施工引起既有铁路线路变形规律研究[J]. 石家庄铁道大学学报:自然科学版, 2014, 27(1): 31-34.

Risk Analysis and Countermeasures for Shallow Tunnels with Small Clear Distance Crossing Beneath Railways

Zhang Xuefeng, Wang Yanbing, Chen Yingpeng, Shi Xiaobo, Dong Yanzhao

(Shijiazhuang METRO Co. Ltd, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract:Based on Zhang-Xi Section of the Line 1 project of Shijiazhuang Metro crossing under the existing railways, in view of its shallow buried depth, small clearance and other engineering features, this paper analyzes the causes of risks and harms, and puts forward control measures for in-hole control and existing railway control. Practice proves that risk analysis is reasonable and countermeasure is effective and the tunnel construction and railway operation safety is under control, which can provide reference for similar projects.

Key words:tunnel; cross beneath; railway; risk

(上接第 48 页)

Behavior of Heterostructure for Improving Separation of Electron-hole Pairs in Semiconductor Photocatalyst

Zhang Zhifeng¹, Zhang Yangyang¹, Yang Guizhen¹, Zhu Yahui¹, Sun Xiuguo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;
2. Hebei Provincial Key Laboratory of Traffic Engineering Materials, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract:Compared to other methods, photocatalyst has tremendous advantage in processing and degrading organic pollutants in sanitary and industrial waste water in the aspect of catalytic activity efficiency, non-toxicity and recoverability. When the photocatalyst was radiated by UV light or visible light with the photon energy higher or equal to the band gaps of the photocatalyst, electrons and hole pairs were got and converse to vital oxidizability grains, hydroxyl radicals, so as to degrade industrial waste, such as dyes. Photogenerated electron-hole pairs can be easily recombined for the reason of crystal defects and intrinsic structures, decreasing the amount of hydroxyl radicals and lowering the photocatalytic activity. Heterostructure can accelerate the separation and prolongate the lifetime of photoinduced electron-holes, which is of vital significance for the photocatalytic activity.

Key words:photocatalyst; heterostructure; electron-hole pairs; photodegradation