直接和间接 Z-型异质结耦合的高效 CO₂ 光催化还原系统

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100190

Direct and Indirect Z-scheme Heterostructure Coupled Photosystem for Highly Efficient CO₂ Reduction

Buxing Han

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn

Published online: November 30, 2020.

直接和间接 Z-型异质结耦合的光催化剂电子结构和光催化反应机理。(a)可见光下 Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x 中电子迁移过程;
(b)空间分离的 CO₂ 还原和 H₂O 氧化高效光催化系统反应机制。

有机物燃烧的逆反应-二氧化碳与水反应生成有机物(碳氢燃料)和氧气的反应是科学家梦寐以求的过程。模拟自然光合作用的光催化是实现这一过程最可行途径,得到的燃料被形象地称作“液态阳光”或“太阳燃料”,可以从根本上解决能源和环境问题,因此吸引着一代代科学家孜孜追求^{1,2}。最近《科学美国人》月刊将光催化二氧化碳转化评为2020年十大新兴技术³。但由于该过程的巨大热力学障碍和化学动力学限制,迄今所报道的大多数光催化剂对该反应的效率并不理想,常常需要借助空穴清扫剂(如三乙醇胺、三乙胺等)才得以发生。即使如此,反应效率依然徘徊在每克催

化剂每小时数十毫摩尔数量级。发展新颖结构光催化剂,突破反应效率和产物选择性瓶颈,是当前能源光催化领域很期待的进展。

针对CO₂与H₂O反应的特点以及单一半导体材料存在的不足,福州大学王绪绪教授研究组和大连化学物理研究所李灿院士研究组等合作,构筑了一种新颖的直接异质结和间接异质结复合串联的Z-scheme结构光催化剂Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x,显著提高了CO₂用H₂O的还原效率⁴。该材料采用分步光沉积的方法,把Cu₂O纳米颗粒包覆的Pt颗粒和IrO_x纳米晶沉积在SiC表面不同位置,形成了空间分离的活性位点。根据组分的带隙和费米能级,

Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x复合物中各组分构成一个串联的直接Z-型异质结构(图a)。进而,再用Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x和Pt/WO₃组装成一个空间分离的间接Z型光催化系统。该反应系统的作用机理如图b所示。CO₂还原反应和H₂O氧化反应分别在不同的反应室中发生,反应产物分别为HCOOH和O₂。最佳Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x样品表现出高达896.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹的HCOOH产率和符合化学计量比的O₂,且活性稳定。Cu₂O-Pt/SiC/IrO_x复合光催化剂如此高的CO₂还原活性得益于:(i)Cu₂O对CO₂吸附、活化和选择性还原;(ii)强光生电荷分离效率和长光生电子寿命;(iii)空间分离反应器抑制了逆反应发生⁵。

此前,福州大学王绪绪教授研究组和中国科学院大连化学物理研究所李灿院士研究组曾利用三维纳米晶碳化硅(3D-SiC)和二维纳米片硫化钼(2D-MoS₂)通过静电自组装技术构筑出了一种具有Z-型异质结构的万寿菊型纳米花,并在可见光下实现了CO₂到CH₄选择性还原和基本符合反应化学计量比的氧气释放⁶。3D-SiC@2D-MoS₂材料拥有一个由有更负导带电势SiC和有更正价带电势MoS₂组成的、能被可见光激发的电子结构。这种结构从热力学方面有利于CO₂的还原和H₂O的氧化。Z-型异质结内建电场能促使光生电子和空穴定向分别向SiC和MoS₂迁移,同时复合材料正好利用了SiC的高电子迁移率而低空穴迁移率、MoS₂的高空穴迁移率而低的电子迁移率,这些从动力学上有利于提高反应速率。另外,特殊的花型结构使SiC和MoS₂表面充分地暴露并与反应物接触。最佳样品在400 nm光源照射下甲烷量子产率达到1.75%。详细的产物分布分析和同位素示踪等实验表明,伴随着H₂O到O₂的氧化,CO₂在催化剂表面按照CO₂ → HCOOH → HCHO → CH₃OH → CH₄的加氢途径一步步被还原为甲烷。其中,吸附CO₂分子到自由基(COOH·)_{ad}中间体的单电子基元反应

应为整个反应的速控步⁷。

上述研究工作分别发表在 *Nature Communications*⁴ 和 *Journal of the American Chemical Society*⁶ 上。与该研究团队此前所报道的万寿菊状SiC@MoS₂⁶和SiC空心球⁸光催化剂相比,直接和间接Z-型异质结耦合的光催化系统⁴对CO₂还原效率有非常大的提升,含碳化合物生成速率提高了约60倍。这一系列研究进展说明,构筑新型Z型复合反应体系是提高CO₂与H₂O反应效率的重要途径。这些研究发现对丰富人工光合成科学基础和发展更高效光催化剂可提供有益借鉴,同时展现出光催化H₂O还原CO₂的光明发展前景。

References

- (1) Gong, J.; Li, C.; Wasielewski, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 1862. doi: 10.1039/C9CS90020A
- (2) Li, X.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Chen, X. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 3962. doi: 10.1016/j.mattod.2018.06.001
- (3) Top 10 Emerging Technologies of 2020. *Scientific American*; November 10, 2020. <https://www.scientificamerican.com>
- (4) Wang, Y.; Shang, X.; Shen, J.; Zhang, Z.; Wang, D.; Lin, J.; Wu, J. C. S.; Fu, X.; Wang, X.; Li, C. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3043. doi: 10.1038/s41467-020-16742-3
- (5) Yu, S. C.; Huang, C. W.; Liao, C. H.; Wu, J. C. S.; Chang, S. T.; Chen, K. H. *J. Membrane Sci.* **2011**, 382, 291. doi: 10.1016/j.memsci.2011.08.022
- (6) Wang, Y.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Luo, Z.; Shen, J.; Lin, H.; Long, J.; Wu, J. C. S.; Fu, X.; Wang, X.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14595. doi: 10.1021/jacs.8b09344
- (7) Yu, S.; Wilson, A. J.; Heo, J.; Jain, P. K. *Nano Lett.* **2018**, 18, 2189. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b05410
- (8) Wang, Y.; Zhang, L.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Tong, Y.; Li, F.; Wu, J. C. S.; Wang, X. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, 206, 158. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.028