



请输入搜索内容

[首页](#) [学院概况](#) [师资](#) [科学研究](#) [本科生](#) [研究生](#) [诚聘英才](#) [学工园地](#) [新闻公告](#) [系友之家](#)

当前位置: [首页](#) > [新闻公告](#) > [新闻](#)

南京大学周勇课题组在光催化还原二氧化碳转化乙烯取得新进展

发布日期: 2021-08-08 访问量: 396

南京大学物理学院环境材料与再生能源研究中心周勇课题组设计合成了富含S空位的单层 AgInP_2S_6 纳米片, 实现高效光催化二氧化碳(CO_2)转化乙烯(C_2H_4)。该研究成果近期以“**Vacancy-Defect Modulated Pathway of Photoreduction of CO_2 on Single Atomically Thin AgInP_2S_6 Sheets into Olefiant Gas**”为题, 发表在Nature Communications, DOI: 10.1038/s41467-021-25068-7。

将CO₂光催化转化为太阳能燃料，在节约能源和环境保护方面可谓一举两得。同时有望应用于地外人工光合成，利用太空舱密闭环境中的废弃CO₂，或地外天体环境中丰富的CO₂资源，原位、快速、可控地将二氧化碳转化成为氧气和含碳燃料，大幅度降低载人航天器的物资供应需求，支撑可承受、可持续的载人深空探索。这一反应多发生在半导体表面，涉及多电子/质子转移等复杂过程。近十年来，光驱动CO₂加氢成C₁物种已经取得了很好的进展，邹志刚院士和周勇教授团队率先开发了一系列高效光催化剂(Adv. Mater. **2014**, 26, 4607, review article)，将CO₂选择性地转化特定的碳氢化合物，如Zn₂GeO₄超薄纳米带获得甲烷 (J. Am. Chem. Soc. 2010, **132**, 14385-14387)，原子级InVO₄纳米片生成一氧化碳 (J. Am. Chem. Soc. 2019, **141**, 4209-4213)，TiO₂-石墨烯杂化纳米片获得乙烷 (Adv. Funct. Mater. 2013, **23**, 1743-1749) 等。然而，调控C-C耦合反应，生产高附加值C₂或C₂₊产物仍然面临巨大的挑战。C₂H₄在化工工业中具有很高的需求量，是一种特别重要的化学原料。C₂H₄通常是在苛刻的生产条件下 (800 ~ 900°C)，将石脑油蒸汽裂解而得到。因此，通过温和、环保和节能途径实现C₂H₄的合成具有重要意义。

AgInP₂S₆是一种典型的斜方六面体结构过渡金属磷硫化物。它具有合适的带隙 (E_g = ~2.4 eV)，有利于可见光的吸收。AgInP₂S₆的中心对称结构也使光生电子均匀分布在层状晶体的表面，可以显著降低催化分子活化势垒，改变催化反应途径，提高产物产率并丰富产物种类。

超薄二维结构是一个洞察原子级结构与催化活性关系的理想平台。首先，超薄结构使得光生载流子可以很容易地从内部迁移到表面，缩短电荷转移距离，减少体相复合。其次，较大的比表面积可以提供丰富的催化活性位点。第三，超薄结构带来的透明度有助于光的吸收。在超薄材料表面，进一步构筑缺陷，引入不饱和配位表面原子，可以丰富催化反应中间产物，促进CO₂光还原C-C偶联，生成多碳产物。

通过探针超声剥离AgInP₂S₆体材料 (简称BC)，合成厚度为 ~ 0.70 nm AgInP₂S₆单原子层 (简称SAL) (图1)。通过H₂O₂溶液蚀刻，在SAL表面引入硫空位 (简称V_S)，获得具有硫缺陷结构的单层样品 (简称V_S-SAL)。将这些催化剂用于光还原CO₂，BC和SAL主要生成CO(图2)。缺陷的引入改变了V_S-SAL光催化CO₂还原反应的途径，高效生成 C₂H₄ (产物选择性达到~73%，电子选择性高达~ 89%)。理论计算表明 (图3)，BC和SAL生成CO关键步骤遵循CO₂常规加氢生成*COOH的过程，进一步耦合质子/电子对生成*CO。*CO容易从无缺陷AgInP₂S₆表面释放出来 (低吸附能)，成为游离CO气体。相比之下，引入V_S的AgInP₂S₆，电荷易于在V_S附近Ag原子上富集，可以有效地捕获*CO，降低C-C耦合生成C₂产物的势垒。这项工作为超薄二维光催化剂的设计提供了新的见解，并揭示缺陷工程在调节催化活性和选择性方面起到至关重要的作用。

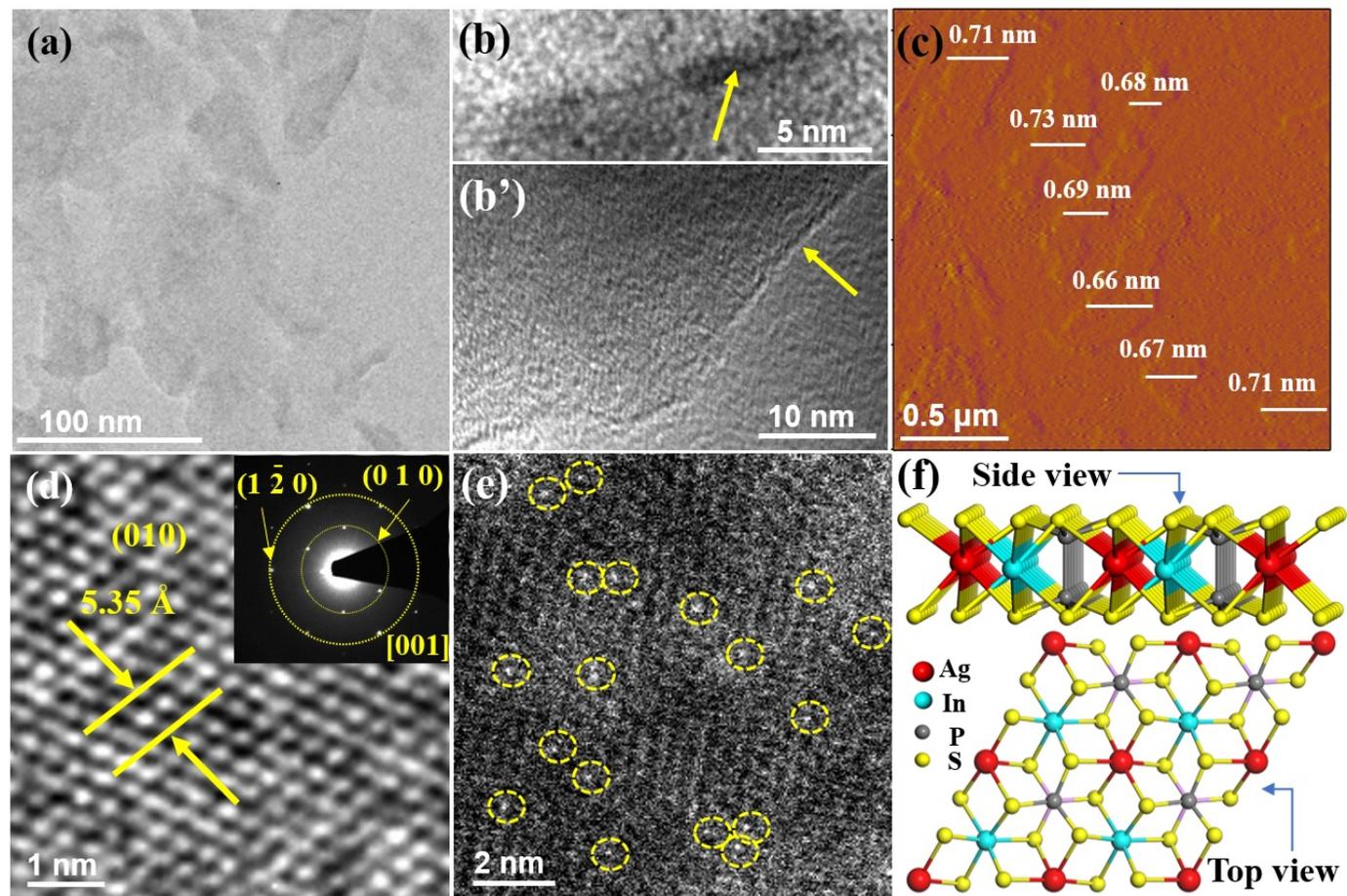


图1. SAL和 V_S -SAL₁₀的结构表征。(a) SAL的透射电镜图像，(b)垂直放置和(b')平铺放置的单片SAL的图像，(c) SAL的原子力显微镜图像，显示平均厚度~0.69 nm。(d) 高分辨透射电镜和选区电子衍射图像。(e) V_S -SAL₁₀的球差电镜图像，其中原子分散的Vs用黄色圆圈突出。(f) SAL的晶体模型。

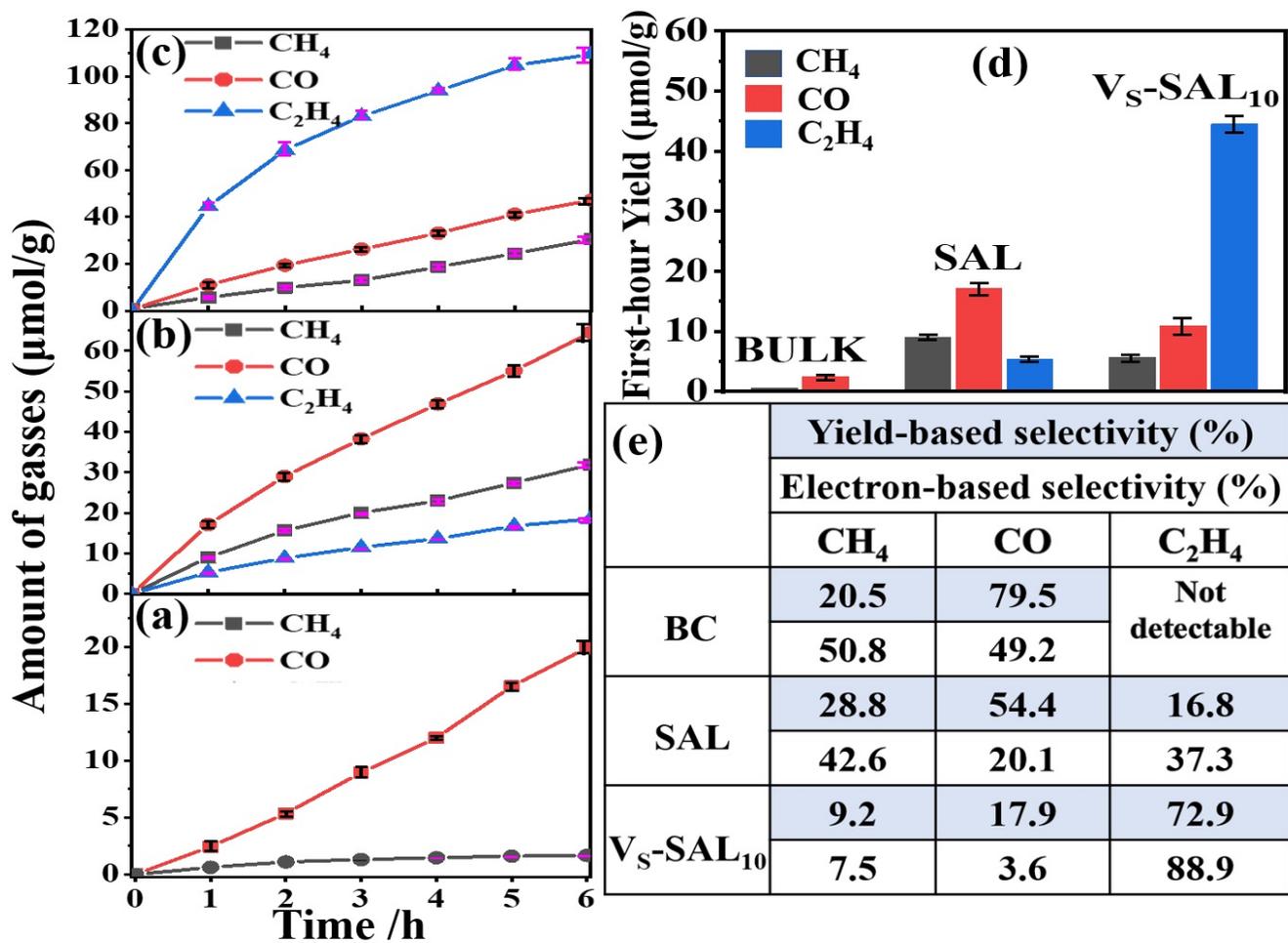


图2. 催化剂的光催化CO₂还原性能。(a) BC, (b) SAL和(c) V_S-SAL光催化产物的产量随光照时间的变化。(d) 第一个小时的光催化活性。(e) 光催化CO₂还原产物选择性和电子选择性说明表。

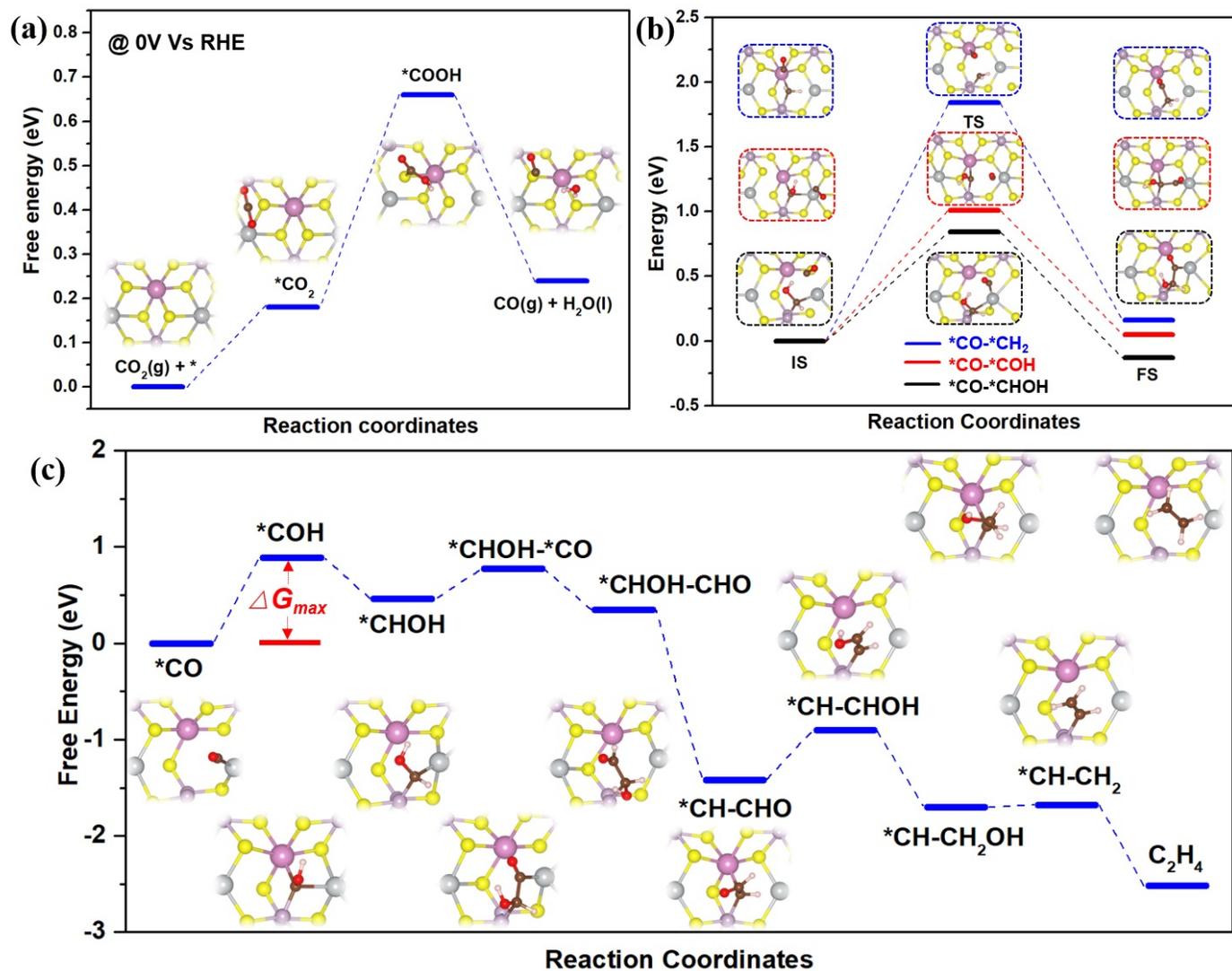


图3. 理论研究。(a)无缺陷AgInP₂S₆光催化CO₂还原为CO的吉布斯自由能图。(b) Vs-AgInP₂S₆上三种可能的C-C耦合途径 (c) Vs-AgInP₂S₆上CO还原为C₂H₄的吉布斯自由能图。插图显示了CO₂还原过程中反应中间体的相应优化几何结构。硫、磷、铟、银、碳、氧和氢原子分别呈黄色、紫色、淡紫色、灰色、黑色、红色和白色。

该工作由南京大学周勇教授、中国科学技术大学熊宇杰教授和东南大学王金兰教授合作完成，工作得到邹志刚院士指导。南京大学为第一通讯单位，南京大学物理学院博士生高娃为第一作者。研究工作得到南京大学物理学院、固体微结构物理国家重点实验室、人工微结构科学与技术协同创新中心和江苏省纳米技术重点实验室和南京大学物理学院环境材料与再生能源研究中心等平台支持，获得科技部重点研发计划、国家自然科学基金和南京大学登峰人才计划(B)等项目资助。

分享：



上一篇：[赵宇心课题组在规范场下的新拓扑物态中取得重要进展](#)

下一篇：[Nature Nanotechnology：我院缪峰团队提出迄今最高并行度的神经形态计算方案](#)

[南京大学](#)

[物理学报](#)

[研究生院](#)

[本科生招生网](#)

[小百合物理版](#)

[邮件系统](#)

[就业信息网](#)

[npj Quantum Materials](#)