

[首页 \(/\)](#) [学院简介 \(/content/2\)](#) [师资队伍 \(/content/3\)](#) [本科生培养 \(/content/4\)](#) [研究生培养 \(/content/5\)](#)

[科学研究 \(/content/6\)](#)
[新闻中心 >>](#)

[新闻动态 \(/content/82\)](#)

[通知公告 \(/content/83\)](#)

[活动预报 \(/content/86\)](#)

[国际合作 \(/content/7\)](#) [党群工作 \(/content/8\)](#) [学生之家 \(/content/9\)](#) [校友空间 \(/content/10\)](#)
现在位置: [首页 \(/\)](#) >> [新闻动态 \(/content/82\)](#) >> [金属纳米材料诱导的可见光催化](#)

金属纳米材料诱导的可见光催化

添加时间: 2017-05-16 04:35:27

【**导语**】直接利用光来驱动化学反应的光催化在解决能源短缺和环境问题方面具有极大的潜力,而开发高效的可见光(约占太阳光能量的43%)响应材料是目前光催化领域所面临的一个重要挑战。近些年兴起的以Au, Ag, Cu等金属光吸收为驱动力的光催化为解决宽带隙半导体($E_g > 3.0$ eV)在可见光区域的响应问题提供了一个崭新的思路,并已逐步发展成为光催化领域的一个重要研究方向。关于金属纳米材料敏化半导体或增强其已有活性以达到高效可见光响应的机理已有较多研究,其中金属纳米颗粒的“热电子”注入是比较常见的一种模型。

目前,国内外科研人员已在金属驱动的光催化领域取得了诸多重要进展,同时也遇到了新的问题。《国家科学评论》最近发表了由天津大学TU-NIMS联合研究中心刘乐全、叶金花(共同通讯)等6位作者共同撰写的综述论文“Metal nanoparticles induced photocatalysis”。

文章首先介绍了金属纳米材料的光吸收和重要的金属敏化机理,在此基础上重点综述了金属敏化在光催化水分解、人工光合成以及小分子活化等领域取得的重要进展。针对该领域的重要挑战,即提高可见光催化效率,作者从获得宽波段及有效光吸收、提高载流子分离效率、助催化剂修饰等多个方面进行了阐述与总结。同时,论文还着重对金属尺寸效应对金属敏化体系光催化活性的影响进行了细致的介绍和分析。最后作者对金属敏化可见光催化遇到的挑战和未来发展趋势及前景进行了展望。

此图片来自微信公众平台
未经允许不可引用

综述导览图

1. 概述

在过去的十年间,探索金属在光催化剂中的影响的研究已经形成了一股浪潮,同时人们也将更多的关注转移到致力于应用金属纳米颗粒(NPs)的光吸收特性上来,而不是将其作为助催化剂的传统应用领域。光的吸收是金属纳米颗粒的特性之一,尤其是作为铸币金属这些肉眼可见的纳米颗粒。这些特性已经应用在了医药治疗、表面增强拉曼光谱等领域。Kozuka等人是金属诱导光催化剂(MIP)研究领域的先驱,其引入了Au和Ag评价TiO₂层的光电化学性能。研究者们在这一领域已经取得了巨大的进步,同时,MIP也已经成为了发展高效可见光响应复合材料的重要思路。纳米颗粒中光的消亡过程包括散射和吸收。大颗粒对于光的散射十分有效,而小颗粒的颜色主要由吸收引起。一般来说,和MIP过程相关主要有两种激发模型:定域表面等离子体共振(LSPR)和带间跃迁。LSPR主要是指当颗粒尺寸远小于入射光波长时,光会与颗粒发生作用,从而导致在纳米颗粒附近有以一定频率的等离子体的定域共振。尽管一些可替代的等离子体材料(例如超材料)已经被开发出来,但金属的等离子体特性仍然是等离子体光催化剂的主要研究对象。



图1 贵金属纳米颗粒中颗粒等离子体基元的辐射（左）和非辐射（右）衰减

2. 从金属到半导体能量传递的机理

2.1 热电子转移

这一机理主要由Tatsuma团队首次提出并解释了当TiO₂薄膜上负载Au或Ag纳米颗粒时,其在可见光照射下观察到的增强的入射光-电流转换效率(IPCE)现象。如图2所示,等离子体共振激发的电子发生了从Au或Ag到相邻的TiO₂导带的转移。此机理与染料敏化太阳能电池相同。电子从激发金属到半导体的直接转移在近年来已经被越来越多的实验现象所证实。Furube及其合作者在利用飞秒瞬态吸收技术证实电子从Au到TiO₂的转移上作出了开创性工作。



图2 电荷在可见光辐射下Au纳米颗粒-TiO₂系统中电荷分离的光电化学机理



图3 金的介电常数或光损耗及其能带结构

2.2 近场增强

除了热电子转移机理外,近场增强也是MIP中另一个重要机理。这已经为半导体中电子-空穴形成率与电场定域强度成比例的现象所证实。光激发的等离子纳米结构能够在表面附近产生强烈的定域电场,这一电场强度比用光子激发的金属纳米结构形成的场的强度大很多数量级。近场的电磁机理基于等离子金属附近具有较强LSPR诱导电磁场的半导体的相互作用。此外,等离子体诱导共振能量转移也是近场增强的另一模式。这一机理源于在等离子体和半导体带间跃迁的偶极-偶极耦合。除了上述这些机理外,也许在等离子金属中还存在着其他能量转移的路径。

3. 金属诱导可见光光催化

具有等离子金属纳米颗粒的半导体导致了金属半导体复合物(MSC)的产生,并且其具有增强的可见光收集能力。这为太阳能转化领域中公认挑战的解决提供了潜在的解决方案(例如可见光甚至近红外领域)。

3.1 分解水

由于人类正在面临着来自于环境污染和能源危机的挑战,因此在清洁和可再生能源领域的革命已经发生。在所有新能源中,氢气由于其高能量容量和环境友好性而成为其中最吸引人的燃料。自从Fujishima和Honda利用TiO₂进行光电化学分解水以来,由于其对于解决环境和能源问题具有极大的潜力,因此吸引了很多关注。通过沉积等离子金属纳米颗粒,诸如TiO₂的半导体已经被证明在光催化和光电催化分解水中对可见光有响应。Au/TiO₂可以在 $\lambda > 400$ nm或单色光波长为532nm时光催化产氢和氧。这都归因于电子从Au纳米颗粒到TiO₂的转移。另外一个在分解水中利用金属吸收的重要部分就是光催化增强,尤其是在光电化学的研究中。



图4 不同光催化剂的光催化分解水性能

3.2 CO₂光还原

CO₂的光催化还原转变为碳氢能源就是一种人为将太阳能转换为燃料从而解决能源短缺和CO₂的温室效应的方法。Halmann在1978年作出了开创性工作,其利用p-型GaP电极将CO₂还原为HCOOH、HCHO和CH₃OH。尽管这些研究已经取得了丰硕的成果,证实了光催化还原CO₂为有用的化学产物是可行的,但是在活化CO₂方面仍然面临着挑战。热电子和金属纳米颗粒的LSPR诱导电磁场为CO₂光还原提供了潜在的方法。



图5 不同光催化剂的产率和Au-TiO₂的电场强度

3.3 N₂和CH₄等惰性分子的活化

在过去几十年间,由于光催化固氮技术相比其他技术具有绿色清洁和反应条件温和的特点,因此成为了工业固氮技术最佳的替代者之一。1977年,Schrauzer等人首次报道了在紫外光照射下,Fe掺杂的TiO₂可以将N₂还原为NH₃。此后也有许多类似的研究,然而,由于N₂的稳定性,因此还原效率低仍然是一大挑战。因此,将等离子金属应用于惰性分子的活化就极具潜力。CH₄在自然界中是一种分布广泛的很稳定的烃。研究者曾经试图将其转变为有用的化学品和氢气,但由于其稳定性,在转化时会消耗大量的能源。将等离子金属应用于活化CH₄方面也是可行的。



图6 光电合成NH₃的装置示意图

4. 一些提高MIP效率的方法

一般来说,光催化反应的效率和光的吸收、电子-空穴对的分离和迁移以及催化剂表面的化学反应有关。因此,可以通过提高光子的吸收效率、促进电荷分离和增加更多的活性位点来增强光催化效率。然而,对于MIP系统来说这是很复杂的。尽管已经做出了很多努力发展MSC材料,但是其可见光吸收下的效率仍然

很低,尤其是在光催化分解水这些反应中。一些研究已经探讨了这些MSC材料的最大效率。限制其效率的最大因素还是由于金属吸收剂的基本电子特性。但是,也可以通过修饰吸收剂的电子密度态来打破这一限制。从实验方面来说,可见光下的PEC可以具备相对高的效率。

4.1 达到宽频吸收或高效光富集

从太阳能角度来说,富集更长波长的可见光毫无疑问是十分重要的,这一点对于等离子光催化剂也同样适用。形貌依赖的LSPR吸收为通过形貌控制富集更多的长波长可见光提供了可能。通过控制Au纳米颗粒的纵横比,基于LSPR已经可以得到宽频的可见光富集。



图7 不同纳米复合物的光催化性能

4.2 增强的电荷载流子分离

等离子纳米颗粒中热电子的寿命通常小于 10^{-3} ns。对于没有电子施主的Au/TiO₂复合材料来说,注入到TiO₂中的热电子会在大约1.5ns后衰减返回Au等离子纳米颗粒,并和热空穴结合。因此,促进电荷分离应该是增强MSC材料效率的一个有效的手段。此外,表面设计也是增强MSC系统效率的另一个思路。电荷载流子的分离同步可以通过点击化学的方法裁剪Si-Au-TiO₂异质结构的界面来实现。处于Si和SiO₂之间的Au形成的三明治结构可以吸收可见光并将热电子转移到临近的半导体中,这可以有效促进光转化效率。



图8 不同体系的电荷转移示意图及其光催化性质

4.3 助催化剂修饰

由于助催化剂增强的电荷载流子分离并能够在表面反应中提供活性位,因此其在光催化中扮演着重要的角色。这种策略在MIP体系中同样适用。尽管这种方法在提高MIP体系效率中行之有效,但是仍然要指出相比修饰半导体,这仍很困难。一方面,半导体的存在和MIP系统中应用的小尺寸等离子金属需要精确的合成控制来将助催化剂修饰到合适的位置。另一方面,等离子金属相对较高的功函数或者其本身的金属性也许会削弱助催化剂效应。



图9 不同光催化剂的结构及其催化机理

4.4 金属颗粒的尺寸效应

对于MIP体系来说,金属纳米颗粒的性质通常在光催化性能中扮演着重要的角色。颗粒尺寸就是关键因素之一。尽管还未达成一致,但是越来越多的研究者已经开始关注颗粒尺寸对金属诱导的可见光光催化的影响。然而,尽管已经报道了很多工作,但目前对这一问题还没有令人满意的结论。这也说明金属的颗粒尺寸对于MIP体系的影响比预期的更为复杂。为了解决这一问题,应该更多地关注区分纳米颗粒在MIP系统中扮演的不同角色。



图10 不同光催化剂的性能及其电荷转移示意图



图11 TiO₂基光催化剂的不同反应机理图

【总结与展望】

探索金属纳米颗粒在光催化剂中的光吸收代表了一种在探寻高效可见光响应光催化剂中新型并有前景的方法,但是,要达到这一目标,还有很多挑战尚未解决。

第一,更深刻地理解MIP背后的机理仍是当务之急;

第二,提高MIP在一些不容易发生的反应,如分解水和CO₂光还原中的效率;

第三,对于等离子金属在MSC材料中的理性设计和精确调控仍是必须的。

这些挑战和亟待解决的问题将会促进这一领域的发展,有理由相信这些努力在MIP领域能够带来显而易见的突破,并成为光催化和太阳能转换领域重要的思路之一。

文献链接: *Metal nanoparticles induced photocatalysis (Natl. Sci. Rev. , 2017 , DOI:10.1093/nsr/nwx019)*

叶金花教授简介

“天津大学-日本国家物质材料研究机构联合研究中心”主任。1983年毕业于浙江大学,获学士学位,1984年赴日本东京大学,1990年获理学博士学位。2005年教育部“长江学者奖励计划”讲座教授,2006年国家海外杰出青年基金获得者,2010年国家“千人计划”特聘专家,973首席科学家(2014--)。自2001年以来,从事新型高效半导体光催化材料的开发以及在太阳能转换和环境净化方面应用的研究,申请专利近20项(已在日本获授权9项,中国获授权3项),在Nature, Nat. Mater., Phy. Rev. Lett., Angew. Chem. Int. Edit., J. Am. Chem. Soc., Adv. Mater., Adv. Funct. Mater., ACS Nano等国际著名杂志上发表论文400余篇,迄今已获得同行21000余次引用,其中有15篇论文引用超过200次,单篇论文引用最高超过2100次, H因子75。

刘乐全副教授简介

天津市第十一批“青年千人计划”入选者。2011.1于中科院兰州化学物理研究所获理学博士学位。2011.2--2011.10在中科院兰州化学物理研究所任助理研究员;2011.11--2014.11在日本国立物质材料研究机构(NIMS)做博士后研究;2014年12月起到天津大学材料科学与工程学院工作。主要从事催化材料、催化反应和机理、纳米表界面工程研究。近几年致力于金属驱动或诱导的光催化、高效助催化体系的设计与开发研究。已发表SCI论文30余篇,获引用700余次;其中多篇论文以第一作者发表在Angew. Chem.Int.Ed., Adv.Funct.Mater., J.Catal., Chem.Commun.等国际知名期刊上。

National Science Review介绍

National Science Review为中国第一份英文版综述性学术期刊, 定位于一份具有战略性、导向性的综述期刊, 致力于全面展示中国各科学领域的代表性研究成果, 追踪报道重大科技事件, 深度解读热点研究和重要科技政策等。于2014年3月正式出版, 2016年NSR创刊以来的首个SCI影响因子达到8.0, 位于63种多学科综合类期刊的第5名。本刊发表的所有论文全文可以在线免费阅读和下载。

本文由National Science Review编辑部投稿, 材料人电子电工学术组大城小爱整理编辑。材料人网专注于跟踪材料领域科技及行业进展, 这里汇集了各大高校硕博生、一线科研人员以及行业从业者, 如果您对于跟踪材料领域科技进展, 解读高水平文章或是评述行业有兴趣, 点我加入编辑部。

欢迎大家到材料人宣传科技成果并对文献进行深入解读, 投稿邮箱tougao_cailiaoren.com。

版权所有 © 天津大学材料科学与工程学院 2016新版上线

联系地址: 天津市海河教育园区雅观道135号31号教学楼 [查看学院地图标注 (<http://l.map.qq.com/11222015482?m>)], 邮政编码: 300350

联系电话: 022-85356661