

山西煤化所原子层沉积设计新型纳米催化剂研究获进展

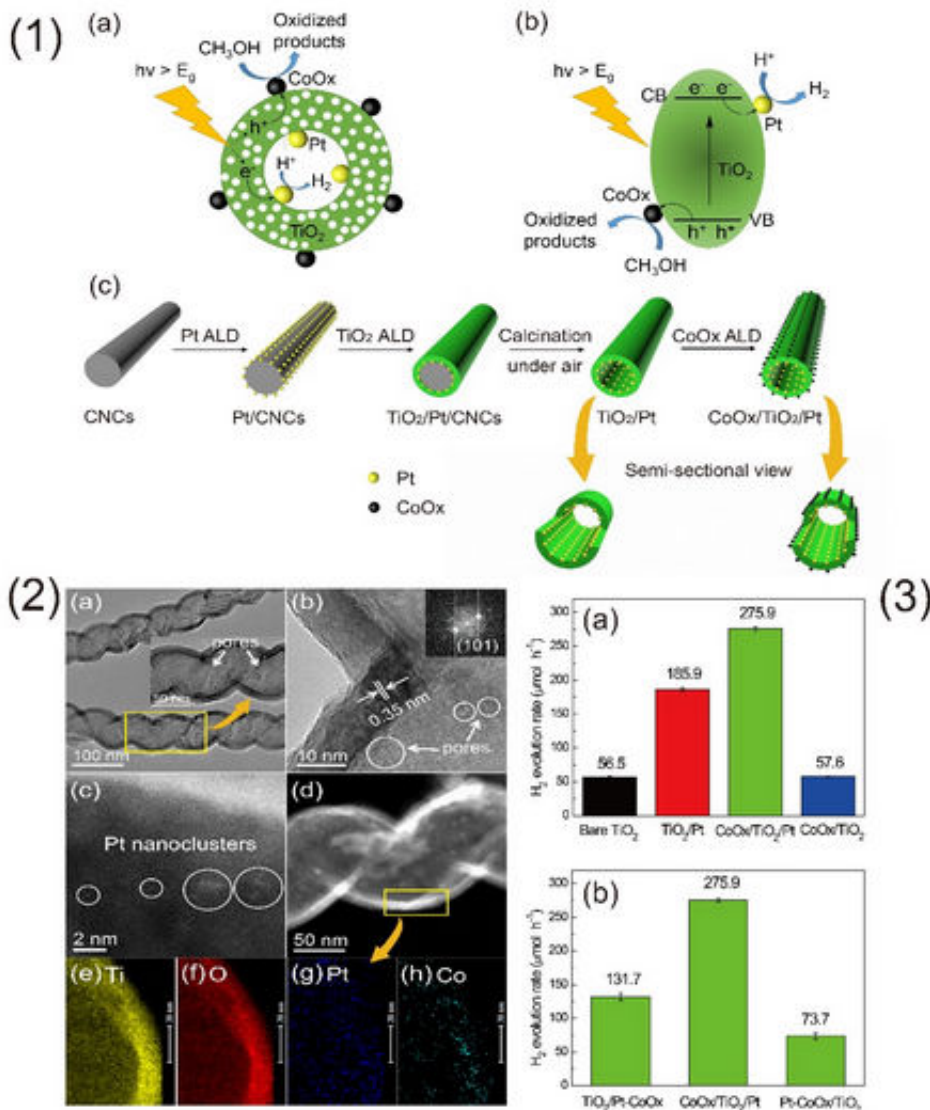
氢能作为一种环境友好的清洁能源被认为是可替代化石燃料的重要能源。光催化分解水制氢是一种非常有前景的绿色制氢途径。影响光催化制氢效率的一个主要因素是电子和空穴的分离效率低。在半导体材料表面负载产氢或/和产氧助剂(例如, Pt, Pd, CoOx, NiO)可有效提高电子和空穴的分离效率,尤其是含双助剂的光催化剂比含单助剂的光催化剂显示更佳的催化性能。但对于大多数双助剂的光催化剂而言,助剂是随机分布在半导体材料表面的,这就使得电子和空穴的溢流方向是随机的,从而增加了电子空穴的复合几率。

近年来,原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)技术越来越受催化领域研究者的关注。其在制备超细纳米催化剂、催化剂表面调控、限域的催化剂及多功能串联催化剂等方面体现出突出的优势(Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 9006-9100; Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 7081-7085)。最近,中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室研究员覃勇研究团队与研究员郑占峰合作,利用ALD设计并制备了具有空间分离结构的Pt和CoOx双助剂的多孔TiO₂纳米管光催化剂。以碳纳米螺旋(CNC)为模板,在CNC表面先后沉积Pt纳米簇/单原子和TiO₂层。经过空气中焙烧去除CNC模板,同时非晶态的TiO₂结晶收缩转变为多孔的锐钛矿TiO₂,得到多孔TiO₂/Pt光催化剂。然后再利用ALD沉积CoOx纳米簇在TiO₂纳米管的外壁,最终得到多孔TiO₂负载空间分离的Pt和CoOx双助剂的CoOx/TiO₂/Pt光催化剂。

在紫外光照条件下,电子和空穴分别溢流到管内壁的Pt和管外壁的CoOx(分别发生相应的产氢半反应及甲醇氧化反应),从而提高了电子和空穴的分离效率及相应的光催化产氢活性。研究表明,当Pt和CoOx的ALD沉积循环数分别为1时,相应的负载量分别为0.046%和0.019%时,所制备CoOx/TiO₂/Pt具有最佳的光催化产氢活性(275.9 μmol h⁻¹),是TiO₂/Pt活性的1.5倍(185.9 μmol h⁻¹)及空白多孔TiO₂纳米管的5倍(56.5 μmol h⁻¹)。此外,所制备的空间分离的双助剂光催化剂CoOx/TiO₂/Pt比两种金属随机分布在管内(TiO₂/Pt-CoOx: 131.7 μmol h⁻¹)及管外(Pt-CoOx/TiO₂: 73.7 μmol h⁻¹)的催化剂也显示出更高的催化活性。相关结果近期发表于《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 816-820)。

该方法具有普适性,可以用来合成其他体系的光催化剂(例如将CoOx替换为NiO、RuO₂及MnOx等),为未来高效光催化剂的设计及制备提供了重要的科学参考。

该项目得到国家自然科学基金、中科院百人计划、山西省百人计划的资助与支持。



图：CoOx/TiO₂/Pt的光催化产氢机理：(a)反应过程；(b)光催化剂的能带结构；(c) TiO₂/Pt及CoOx/TiO₂/Pt光催化剂的合成示意图及半截面对比示意图。图2. CoOx/TiO₂/Pt的(a) TEM及(b) HRTEM图；(c) CoOx/TiO₂/Pt的原子分辨率HAADF-STEM图；(d-h) CoOx/TiO₂/Pt的STEM图及EDS面扫描分析图。图3. 不同催化剂的光催化性能对比。反应条件：200 mL的15 vol.% CH₃OH-H₂O溶液；催化剂用量0.035 g；紫外光照强度：35 mW cm⁻²。Pt和CoOx的沉积循环数分别为1。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105362.html>