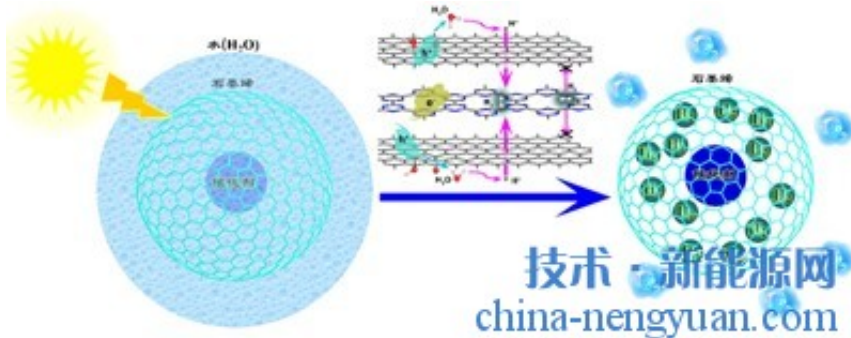


合肥微尺度实验室提出首个光解水制氢储氢一体化体系设计



最近，合肥微尺度物质科学国家实验室罗毅教授领导的研究小组成员江俊教授，与微尺度物质科学国家实验室赵瑾教授合作，利用第一性原理计算，提出了首个光解水制氢储氢一体化的材料体系设计，该方案具有低成本、通用性、安全储氢的优点。相关成果以“Combining photocatalytic hydrogen generation and capsule storage in graphene based sandwich structures”为题发表在《自然·通讯》(Nature Communications)上。

氢能经济 (Hydrogen economic) 是20世纪70年代提出的一个最“完美”的可持续能源方案，以氢为媒介 (制备、储存、运输和转化) 的一种未来的经济结构设想。以用之不竭的太阳光驱动，把水分解为氢气和氧气。而氢是一种清洁能源，燃烧生成水，不会产生任何污染物，达到环保可再生可持续发展的目标。

然而，长久以来光解水制氢的发展停滞不前，“氢能经济时代”的大门似乎已经关闭。其原因是氢气的收集和存储上的技术瓶颈抑制了光解水制氢的实际应用。氢气的产生依赖于光生电子和空穴分别迁移到氧化和还原位点，使得二者间距必须小于电子的平均自由程 (约为10~50 nm)。如此短的间距不仅导致逆反应的发生无法避免，也增加了分离和收集氢气的困难。另一方面，氢气的安全存储是一项长期的挑战。氢气 (H₂) 与氧气 (O₂) 混合极易发生反应，产生爆炸，十分危险。而常用的高压液化后金属储氢成本高，使用不便。因此，在开发出低成本收集氢气和安全储氢的解决方案之前，太阳能光解水制氢无法得以有效的大规模应用。

针对光解水制氢过程中的逆反应严重、氢气难分离和存储的问题，研究人员从英国科学家安德烈·海姆爵士 (诺贝尔奖获得者) 和中国科学技术大学吴恒安教授的研究工作得到启发：石墨烯能够隔绝所有气体和液体，但对质子能够“网开一面”，大方放行。利用这一大自然给质子开的“方便之门”，江俊等设计了一种二维碳氮材料与石墨烯基材复合的三明治结构。

江俊课题组长期深耕于光催化体系设计与模拟领域，聚焦于电子运动这一关键主线，通过结构设计精准调控材料体系中的电子被激发后演化行为 (J. Phys. Chem. Lett. 2016,7,1750; J. Am. Chem. Soc. 2016,128,8928; Angew Chem. Int. Ed. 2016, 55, 6396; Angew Chem. Int. Ed. 2015, 54, 11495)，提出了一系列在实验中证明行之有效的光催化体系设计。而在这次的三明治结构体系中，碳氮材料夹在两层官能团修饰的石墨烯中。第一性原理计算表明，这一体系可以同时吸收紫外光和可见光，利用太阳光能产生激子，光生激子迅速分离形成高能电子和空穴并分别迁移中间的碳氮材料和外层的石墨烯材料上。而吸附在石墨烯基材料活性位点上的水分子在光生空穴的帮助下，发生裂解，产生质子。这些产生的质子受碳氮材料上内建静电场 (如图偶极矩所示) 驱动，可穿透石墨烯材料，运动到内部的二维碳氮材料上，并且遇到电子后反应产生氢气。由于石墨烯唯一放行的仅仅是氢原子 (质子)，而光解水产生的氢气不能穿透石墨烯材料，导致光解水产生的氢气分子将被安全地保留在三明治复合体系内；同时O₂，OH等体系也无法进入复合体系，抑制了逆反应的发生，实现了高储氢率下的安全储氢。

这一研究体系以较低的成本，巧妙地抑制了光解水制氢的逆反应发生，实现了氢气的有效提纯，是首个安全制氢与储氢一体化的设计。文中所报道的三明治复合体系将不仅仅局限于石墨烯和碳氮材料，其他经官能团修饰的sp²杂化碳材料 (如富勒烯，碳纳米管等) 和光催化剂也可以用于这一复合体系中。这将为实现太阳能裂解水转换为氢能，以及氢能的大规模应用解决最困难的氢气分离和安全存储运输两个瓶颈问题，为再次启动“氢能经济时代”打开了大门。

相关工作得到了科技部青年973项目、国家自然科学基金、中国科学院先导项目的资助，该论文第一作者为化学学院博士生杨丽，李喜玉和张国桢博士为并列一作，江俊为通讯作者。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/111080.html>