

## 深圳先进院发明化学刻蚀法制备多晶黑磷固氮催化剂

近日，中国科学院深圳先进技术研究院喻学锋团队在二维黑磷领域取得新进展，开发出了具有多边界特征的多晶黑磷纳米片，展现出较好的光催化合成氨性能。相关工作"Edge-Rich Black Phosphorus for Photocatalytic Nitrogen Fixation"（《多边界黑磷及其光催化固氮性能研究》）发表于国际期刊The Journal of Physical Chemistry Letters (J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 1052)上。论文共同第一作者为深圳先进院博士边式和温敏，通讯作者为研究员喻学锋。

氨（ $\text{NH}_3$ ）既是地球氮循环中最重要的组成部分之一，也是现代社会必不可少的化学品。寻求高效、低耗、清洁的固氮合成氨方法来替代能耗巨大的哈柏法一直是近几年的研究热点。由于太阳能成本低廉，将太阳能转换为产物化学能的光催化合成氨技术是一种比较理想的方式，而实现高效的光催化固氮的材料基础是半导体光催化剂。黑磷是一种新型非金属层状直接带隙半导体材料，具有高载流子迁移率、覆盖从可见到中红外的可调带隙等独特性质。喻学锋课题组在之前的工作中，对黑磷催化与化学合成领域的应用进行了深入研究，如开发了黑磷铂催化剂 (Adv. Mater. 2018, 1803641. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 19060.)、黑磷直接合成有机磷化物 (CCS Chem. 2019, 1, 166) 等。

本项研究中，课题组创新性地建立了球磨化学刻蚀技术，成功将红磷粉末直接转化为具有多晶边界特征的新型黑磷纳米片（如图1）。传统的黑磷纳米片材料通常具有类似单晶的结构，表面平滑且边缘锐利；与之相比，这种新型的黑磷纳米片则呈现多晶的结构特征，纳米片表面布满了由互相独立的晶畴边界构成的缺陷位点，故而表面崎岖而边缘平滑。表面的这种位点对氮气分子具有明显的吸附功能，因此其对催化固氮方面的性能有着积极的作用。课题组的后续试验将这种新型黑磷纳米片作为催化剂应用到了水相光催化固氮中，相关研究表明其在水溶液体系中具有出色光催化固氮活性（如图2）。在适量的电子牺牲剂的帮助下，整个体系可以在可见光的照射下实现稳定的光催化固氮反应；并且能在8小时的连续光照下保持性能不衰减，其平均活性也超越了大多数已经报道的催化体系。

课题组进一步对多晶黑磷催化体系的机理进行了研究（如图3），在PEC测试中，多晶黑磷纳米片在氮气氛围中的响应要明显强于在氩气氛围中；而在TA测试中，多晶黑磷纳米片的信号在氮气氛围中的衰减时间也明显短于在氩气氛围中，两个实验结果都证实了氮气从多晶黑磷表面夺取光生电子的过程。此外，与传统的晶体生&液相剥离法相比，本项研究中开发的球磨&化学刻蚀法大幅降低了制备黑磷纳米材料的成本和时间，这种价格低廉且高效的方法展现了黑磷纳米材料未来在工业化生产上的巨大潜力。

该项目受到国家自然科学基金、中国博士后科学基金、中科院前沿科学重点研究计划、广东省领军人才计划、深圳市基础研究布局等资助。

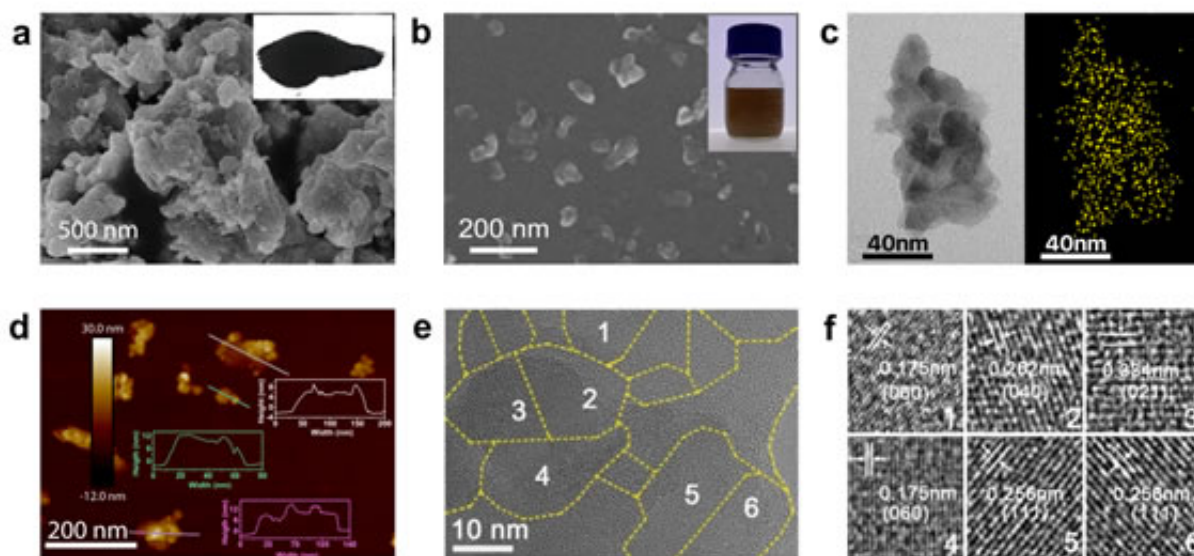


图1 多晶黑磷纳米片的形貌和结构表征

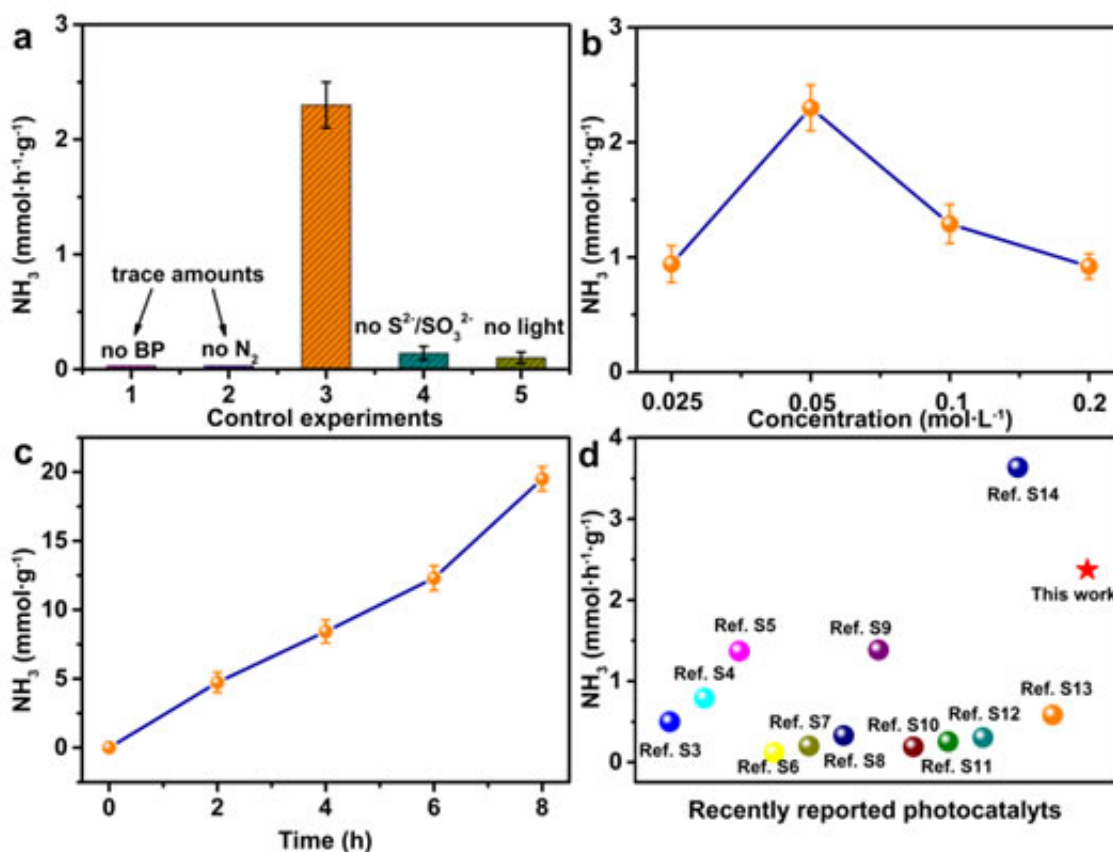


图2 多晶黑磷纳米片光催化固氮性能表征

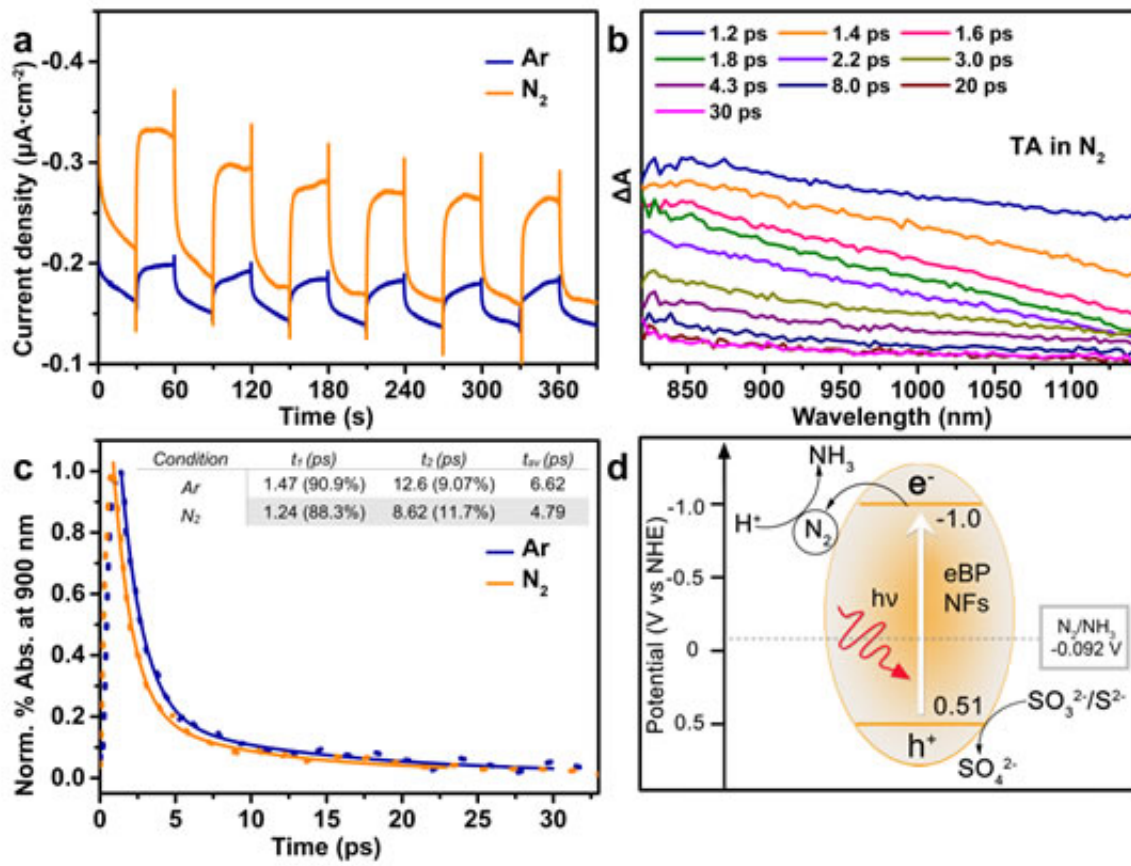


图3 多晶黑磷纳米片光催化固氮机理研究

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/155248.html>