

· 研究进展 ·

二维超薄材料的制备、表征及其电催化还原 CO₂ 的研究

高山 孙永福* 谢毅*

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室,合肥 230026)

[摘要] 电催化还原 CO₂ 成碳氢燃料分子的研究对于缓解日益严峻的能源短缺和环境污染问题具有重大的战略意义。本文系统综述了二维超薄材料的制备、表征及其电催化还原 CO₂ 等方面的研究进展,详细总结了它们之间的构效关系,并对该领域的研究前景进行了展望。

[关键词] 二维超薄材料;电催化;CO₂ 还原;构效关系

化石能源的日益枯竭以及燃烧过程所排放的 CO₂ 等气体引起的环境污染问题,严重威胁着人类的生存,因此实现 CO₂——最具利用前景的碳资源——的再利用,将在环境保护和资源优化利用等方面具有重要的实际价值与科学意义^[1-3]。为此,科学家们自 1870 年开始,发展了很多还原技术用于 CO₂ 的再利用,如热化学还原、光化学还原、电催化还原等^[1-4]。其中,电催化还原 CO₂ 技术借助电催化剂在外加电场的作用下,将 CO₂ 一步转化成碳氢化合物。该方法具有反应过程易于控制、催化转化高效快速、易于放大生产等优点,有潜力成为一种“清洁”的低能耗 CO₂ 转化和利用技术,是解决目前全球变暖和能源短缺的绿色途径之一^[3,5-8]。然而,目前电催化还原 CO₂ 过程中还存在诸多问题,比如高的过电位、低的催化效率等,这主要是因为以前制备的电催化剂导电性较差且暴露的活性位点较少,不能有效地促进电荷转移以及 CO₂ 分子的吸附和活化^[6-8]。为此,科研工作者们通过表界面调控、复合结构组装等技术增加催化剂的活性位点和导电性^[3,6-10],进而改善催化剂的催化活性。然而多数催化剂存在着丰富的微结构(表面、界面、晶界等)^[7,8],导致建立的结构和性质间的构效关系无法应用到其他材料体系。因此,设计具有明确结构的高效催化剂,可有利于从原子级尺度建立精确的结构和性质间关系,为进一步优化和制备具有更高催化活性的

催化剂提供有益的指导。

近年来,具有超薄厚度的无机类石墨烯材料为从原子级尺度构建清晰的构效关系带来了新机遇。与其体相材料相比,特殊的二维结构赋予超薄片很好的晶粒间界连接性,使得超薄片与基底间的接触较为紧密,从而促进界面电荷快速转移、加快电化学反应和减缓腐蚀速率等。超薄的厚度和超大的比表面积可以提供大量的表面配位不饱和原子作为催化活性位点,用于提高催化活性^[11-13]。重要的是,二维超薄材料很容易实现原子结构和电子结构的调控,这不仅有利于二维超薄材料催化性能的优化,还为从原子级尺度建立这些微结构与其催化性能间的关系创造条件^[12-17]。此外,结合如 X 射线精细结构谱、球差校正扫描透射电子显微镜等先进的表征技术,可以解析无机二维超薄材料的精细结构,建立精确的结构和性能间的关系,为优化具有二维超薄结构或其他结构催化剂的催化性能提供夯实的理论基础。基于此,谢毅教授带领的课题组预测,具有清晰结构的二维超薄材料在电催化还原 CO₂ 方面将会有重大的突破。这是因为超薄的厚度和超大的比表面积可以提供大量的配位不饱和原子用于 CO₂ 分子的吸附,进而为电催化还原反应提供丰富的原料。同时,表面配位不饱和原子能够作为电催化活性位点来有效地稳定 CO₂⁻ 中间体,从而改善二维超薄材料电催化还原 CO₂ 的动力学过程,降低 CO₂ 催化转

收稿日期:2017-04-26;修回日期:2017-05-27

* 通信作者,Email: yfsun@ustc.edu.cn; yxie@ustc.edu.cn

化的能垒。此外,超薄的厚度有利于电子的快速转移,从而减缓了二维超薄材料的腐蚀速率,进而增加其稳定性。重要的是,二维超薄结构是催化材料构效关系研究的理想材料模型。这些独特的优势表明:二维超薄材料将为电催化还原 CO_2 的深入研究提供新机遇。因此,发展普适性方法可控地合成具有二维超薄结构的电催化剂并揭示其构效关系,是非常重要的且极具挑战性的研究。

本文将围绕二维超薄电催化剂的制备、表征以及其电催化还原 CO_2 三个方面取得的重要研究进展进行综述,讨论其结构与电催化还原 CO_2 性能之间的关系,加深人们对二维超薄材料的认识和理解,为设计更高效的催化剂提供强有力的理论支持,同时对该领域的前景进行展望(图 1)。

2 二维超薄材料的普适性合成

近年来,二维超薄材料因其结构清晰、厚度薄、比表面积大等优势而被广泛应用于催化研究中。与其体相材料相比,二维超薄材料不仅可以提供大量的表面原子作为催化活性位点,用于降低催化能垒和提高催化活性,而且有利于构建清晰的结构模型^[11-17]。然而,目前报道的绝大多数二维超薄材料均是具有层状结构的催化剂,鲜有报道非层状结构的催化剂。并且二维超薄材料很难实现宏量制备,这极大地阻碍了其实际应用。因此,需要发展普适性的合成技术用于宏量可控制备具有超薄厚度的二维结构,特别是具有非层状结构特征的二维材料。

杂化中间体辅助法是一种新颖、可控、宏量制备二维超薄材料的普适性方法,可以用于多种二维超薄材料的制备^[18-24]。例如,对于不具明显各向异性的类层状材料,由于层间作用力较强,通过传统的剥

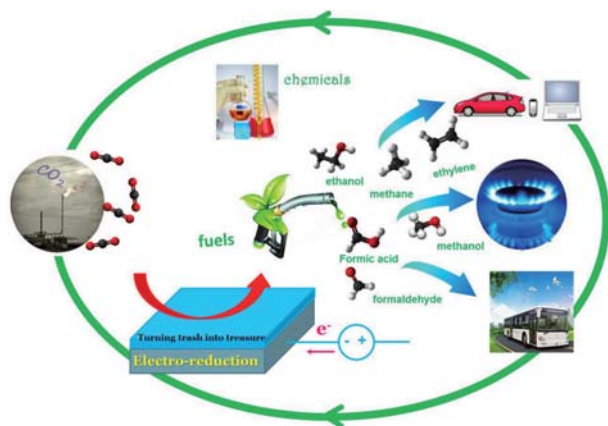


图 1 电催化还原 CO_2 实现绿色经济式碳循环

离方法很难制备其超薄结构,因此可以借助层状杂化中间体法获得其二维超薄结构^[21,22]。以 Bi_2WO_6 二维超薄结构为例^[21],通过 Bi^{3+} 与油酸根阴离子(oleate)的配位作用,自组装成具有层状结构的 Bi-oleate 杂化中间体,然后在其层间引入 WO_4^{2-} ,使得无机层层间距增大,最后自剥离成具有单胞厚度的二维 Bi_2WO_6 超薄片,为其进一步实际应用提供了可行性的合成技术(图 2a)。对于面内化学键作用强且缺乏二维各向异性生长驱动力的非层状材料,制备其相应的二维超薄结构面临巨大的挑战^[6,7,23,24]。为解决这一难题,谢毅教授课题组利用杂化中间体辅助法,宏量制备具有非层状结构的二维超薄片。例如,以油酸钠为表面活性剂,通过 Cu^+ 和油酸根(oleate)的配位作用,形成具有类层状结构的有机-无机杂化中间体 Cu-oleate,然后在空气中快速煅烧,最后通过超声剥离即可获得 4 个原子层厚的 Cu_2O 纳米片^[23]。值得指出的是,利用这种方法在制备超薄片的同时还可以除去表面的有机物(图 2b),这是因为这种层状杂化中间体在煅烧过程中,层间的有机物会不断分解并释放气体分子,释放的气体分子会弱化无机层间的相互作用,从而获得表面洁净的自支撑二维超薄片。综上所述,杂化中间体辅助法是一种普适性的宏量合成技术,可用于多数二维超薄材料的合成。它不仅推动无机二维超薄材料的发展,还能为更多性能的研究提供强有力的技术支持。

无独有偶,定向辅助化学合成法也是一种宏量可控合成二维超薄材料的通用合成技术,已被广泛用于合成具有层状或非层状结构的无机类石墨烯材料,如具有层状结构的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 、 SnSe 等超薄纳米片^[25-27],具有非层状结构的 CeO_2 、 Co_9S_8 等超薄纳米片^[28,29]。定向辅助化学合成法是利用表面电荷的相互吸引将初始形成的纳米晶定向连接在一起,

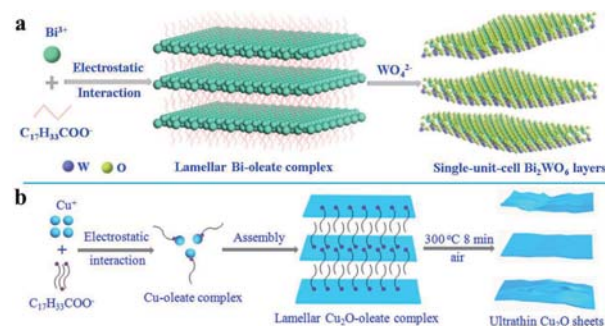


图 2 类层状 Bi_2WO_6 二维超薄结构的合成示意图 (a); 非层状 Cu_2O 二维超薄结构的合成示意图 (b)

再生长成具有高度取向的大尺寸材料的合成技术。例如,以乙醇胺($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$)为表面活性剂,当将其分散在水中,解离为 $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 和 OH^- 离子,生成的 OH^- 离子会与 Co^{2+} 形成取向杂乱的二维 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 晶种,同时 $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 吸附在晶种表面上,然后通过 $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 间的静电作用和氢键作用, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 晶种通过定向辅助的方式组装成纳米片。随着反应的进行,2D $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 晶种最终转变为具有明确取向的 2D $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 超薄纳米片,如图 3 所示。值得指出的是,这种方法只受反应器皿大小的限制,而反应过程不受影响,因此可以用于大量可控合成具有 5 个原子厚度的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 二维结构(图 4),为其进一步实际应用提供了保障。

3 二维超薄材料的结构表征

3.1 二维超薄材料的原子结构表征

二维超薄材料在第三维度上缺乏长程有序的结构,因此传统的 X 射线衍射(XRD)测试不能获得其

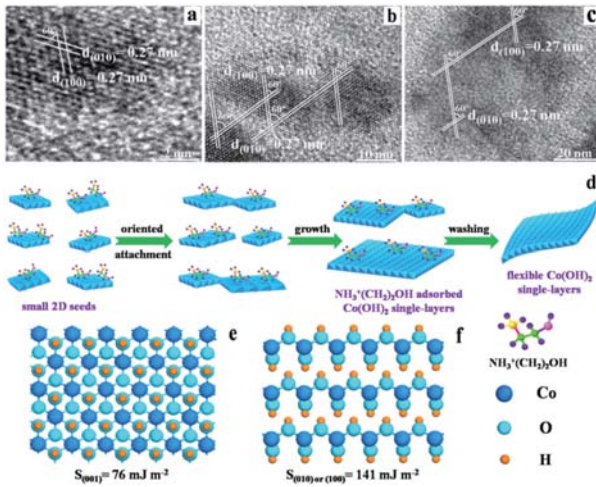


图 3 不同反应时间下获得的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 超薄纳米片的 HRTEM 图像:5 h(a),10 h(b),18 h(c); $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 超薄纳米片的合成示意图(d); $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (001)晶面的表面能(e); $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (010)或(100)晶面的表面能(f)

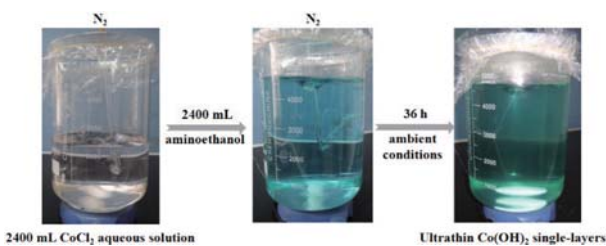


图 4 室温下大量合成 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 超薄纳米片示意图

真实的原子结构。幸运的是,同步辐射 X 射线精细吸收谱(XAFS)并不依赖于材料的晶体结构,而是基于吸收原子周围最近邻的几个配位壳层原子的短程作用,从而能够给出吸收原子近邻配位原子的种类、距离、配位数及无序度因子等精细结构信息。此外,同步辐射光源具有分辨率高、单色性好、穿透性强、频谱宽(从红外到硬 X 射线)及相干性好等优点,可通过调节 X 射线的能量对不同元素的原子周围环境分别进行研究,从而可以提供准确的结构信息,因此非常适合二维超薄材料的原子结构表征^[11-13]。基于此,谢毅教授课题组率先利用这种先进的技术对二维超薄材料的精细结构进行了研究。

首先,利用 XAFS 技术对超声剥离制备的二维超薄结构进行表征。如图 5 所示,超声剥离制备的 SnS_2 二维超薄片的 Sn 的 K -边震荡曲线的振幅明显比块材 SnS_2 的振幅小,与 Sn-S 和 Sn-Sn 化学键相对应的配位峰强度明显降低,且峰位置向更高的 R 方向偏移,这就表明 SnS_2 薄片的局域原子结构发生了明显的扭曲且表面存在更多的配位不饱和悬挂键。为了更加直观地描述这一结论,我们利用最小二乘法对 SnS_2 薄片和块材 SnS_2 的 XAFS 测试数据进行拟合,结果显示相对于块材 SnS_2 , SnS_2 薄片中的 Sn-S 和 Sn-Sn 的配位数明显减少,而无序化程度却显著增大。由此说明超声剥离不会破坏二维超薄材料的结构,但会导致层内局部结构畸变,从而降低其表面能,提高它的结构稳定性^[30]。

其次,对于通过快速煅烧法制备得到的二维超薄材料,不可避免的会在二维材料表面引入微孔或者凹坑。为了探究凹坑周围的原子配位环境,谢毅教授课题组利用 XAFS 技术对表面富含凹坑的 CeO_2 二维超薄片的原子结构进行了测定^[31]。XAFS 测试数据(图 6)显示,表面富含凹坑的 CeO_2 超薄片的 Ce 的 L_3 -边的震荡曲线与 CeO_2 薄片和块材 CeO_2 的震荡曲线明显不同,其中 Ce-O 键和 Ce-Ce 键的键长明显减小,振幅减弱。XAFS 测试数据的最小二乘法拟合结果表明:相对于块材 CeO_2 , CeO_2 超薄片的 Ce-O 键、Ce-Ce 键、Ce-O-O 键和 Ce-Ce-O 键的配位数减小,无序度显著增加。而相对于 CeO_2 薄片,表面富含凹坑的 CeO_2 超薄片的 Ce-O 键长由 2.327 缩短为 2.302 Å,且配位数从 6.5 减小至 4.6,说明凹坑的引入会进一步减少 CeO_2 超薄片表面的配位数,增加其表面的无序度,从而进一步增加其稳定性。同时,凹坑的引入也将进一步增加 CeO_2 超薄片价带顶的态密度,从而增加

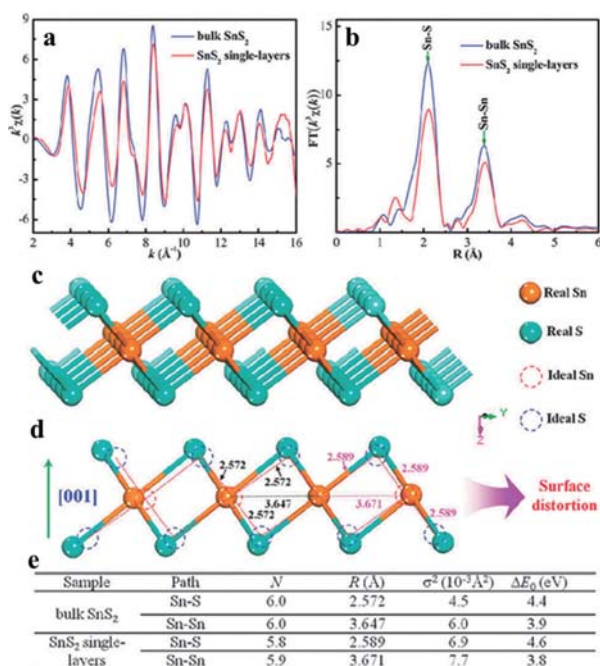


图5 SnS₂二维超薄片和块材 SnS₂:Sn 的 *k*-边振荡曲线(a); 与图 a 相对应的傅里叶变换后的径向结构函数(b); SnS₂二维超薄片的三维结构模型(c); SnS₂二维超薄片的二维结构模型(d); 通过拟合 XAFS 扩展边的测试结果得到的 SnS₂二维超薄片和块材 SnS₂中 Sn 原子的结构参数(e)

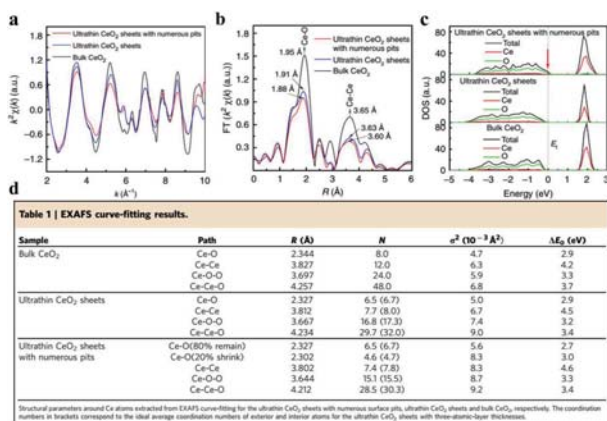


图6 表面富含凹坑的 CeO₂ 超薄片、CeO₂ 超薄片和块材 CeO₂:Ce 的 *L*₃-边振荡曲线(a); 与图 a 相对应的傅里叶变换后的径向结构函数(b); 态密度分布图(c); 通过拟合 XAFS 扩展边的测试结果得到的 Ce 原子的结构参数(d)

其导电性,进而改善其 CO 催化氧化性能。

对于多数硫属化合物来说,其表面易被氧化,从而会影响其催化性能^[32,33]。为了进一步探究二维硫属化合物中氧的存在,谢毅教授课题组利用 XAFS 技术对氧掺杂的 ZnIn₂S₄ 二维超薄片进行了研究^[32]。XAFS 结果表明氧掺杂的 ZnIn₂S₄ 二维超薄片的振荡曲线与其块材的振荡曲线明显不同,说明氧的引

入使得 ZnIn₂S₄ 二维超薄片的局部原子结构排列发生变化。傅里叶变换结果显示氧掺杂的 ZnIn₂S₄ 二维超薄片在 1.9 Å 和 1.39 Å 处均有振动峰,分别对应 Zn-S 键和 Zn-O 键的振动峰,由此证明氧原子成功掺杂到 ZnIn₂S₄ 的晶格中。同时,由于氧原子的引入,使得 ZnIn₂S₄ 二维超薄片的结构更加扭曲,导致 Zn-Zn 配位键振动峰消失。由于这种独特的原子结构促进了光生电荷的分离,因而其光催化产氢性能得到了显著改善。而对于富含缺陷的二维超薄材料,缺陷的存在也将进一步影响其周围原子的配位环境^[7,13]。例如在空气中煅烧制备的富含氧缺陷的 Co₃O₄ 二维超薄片,其 Co-O 配位数分别是 4.2、4.1 和 2.5 (Co-O, Co-O₁, Co-O₂),而在氧气中煅烧制备的含少量氧缺陷的 Co₃O₄ 二维超薄片中 Co-O 配位数分别是 4.6、4.3 和 2.8 (Co-O, Co-O₁, Co-O₂),这就表明前者的 Co-O 配位数明显少于在氧气中煅烧制备的 Co₃O₄ 二维超薄片。值得指出的是,两者的 Co-Co 配位数 (Co-Co₁ 和 Co-Co₂ 分别是 3.1 和 8) 却没有明显变化,说明在空气中煅烧的 Co₃O₄ 二维超薄片含有较多的氧空位。这一结论可以通过它们的 O 1s 的 X 射线光电子精细谱得到进一步验证。由于较多氧空位的引入,使得富氧缺陷的 Co₃O₄ 二维超薄片表面存在很多悬空键且结构更加扭曲,这不仅有利于其结构的稳定^[6,11,31],而且有利于二氧化碳的吸附和活化,进而在低的过电位下实现高效的本质催化活性和更高的产物选择性。

同步辐射 XAFS 技术不仅可以有效补充 XRD 技术的不足,给出二维超薄材料的精细结构信息,还有助于解析二维结构与其他材料体系的复合结构。例如,对于局限在石墨烯中的 Sn 量子片^[34],XAFS 测试结果显示,局限在石墨烯中的 Sn 量子片在 Sn-Sn 键 2.77 Å 处呈现一个很强的傅里叶变换峰,而在 1.45 Å (Sn⁴⁺-O 键) 和 3 Å (Sn-O-Sn 键) 处均没有明显强峰出现,说明局域在石墨烯壳层中的 Sn 量子片没有发生明显的氧化。此外,最小二乘法拟合结果显示,局限在石墨烯中的 Sn 量子片的 Sn-Sn 键配位数相比块材而言从 2 和 4 减小到了 1.4 和 2.7,而且它的无序度也比块材有明显的增强,这就说明 Sn 量子片表面存在很多悬空键,从而为 CO₂ 的吸附和 CO₂⁻ 中间体的稳定提供了基础^[6,11,31,34]。

以上结果表明,同步辐射 XAFS 技术通过探测吸收原子的配位环境,能够精确地给出二维超薄材料的原子结构,为这类材料的催化活性位点研究和更高效催化剂的设计提供强有力的保障。

3.2 二维超薄材料的缺陷结构表征

二维超薄材料因其拥有原子级厚度而有着非常大的比表面积,这使得更多的内部原子有机会暴露在表面,而表面的原子更容易逃离表面形成缺陷^[13]。表面原子所占比例之高,使二维超薄材料表面缺陷态对本征性质的贡献上升,使之与内部体态同等重要,因此非常有必要表征二维超薄材料的缺陷结构。正电子湮没技术是研究材料微观结构的特色手段之一,它基于正电子与材料中的负电子发生湮灭时所产生的伽玛射线能量和动量分布以及正电子在材料中的湮没寿命等信息,给出材料中缺陷的结构信息。正电子在材料中通常存在两种湮没状态:当材料的晶格完整时,正电子在扩散过程中发生的是自由态湮没;当材料中存在缺陷(如空位、位错、微空洞等)时,正电子往往会被带负电荷的缺陷捕获,形成缺陷捕获态湮没。由于正电子被缺陷捕获导致正电子湮没产生一定的时间延迟,所以缺陷处的正电子寿命比体寿命长。因此,通过对材料正电子寿命谱的分析可以获得关于缺陷类型及其相对浓度等方面的信息。正电子湮没技术对原子尺度材料中的缺陷非常敏感,特别适用于二维超薄材料中的缺陷表征。因此,谢毅教授课题组率先利用这种先进的技术对二维超薄材料的缺陷结构进行了研究。

例如,对于具有单一缺陷类型的 BiVO₄ 二维超薄片来说^[22],正电子湮没谱测试结果显示(图 7),高温和低温下合成的 BiVO₄ 二维超薄片都有一个最短正电子寿命组分,分别为 208.9 ps 和 200.1 ps,与理论预测的钒空位本征正电子寿命(198 ps)接近,表明不同温度下合成的 BiVO₄ 二维超薄片中都含有钒空位。有趣的是,高温下合成的 BiVO₄ 二维超薄片具有较多的钒空位,这可以通过 X 射线荧光光谱进一步得到验证。第一性原理计算显示钒空位的存在使超薄 BiVO₄ 二维结构具有一个新的缺陷能级,从而有利于光的吸收;同时,钒空位的存在有利于光生载流子的分离,进而使得含有较多钒空位的 BiVO₄ 超

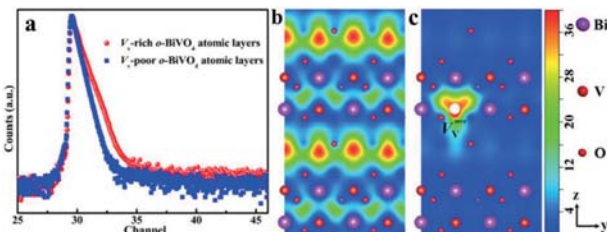


图 7 不同钒空位含量的 BiVO₄ 二维超薄片的表征: 正电子寿命谱(a);正电子捕获示意图(b, c)

薄结构在光催化 96 小时后光催化活性没有发生明显衰减。这就表明在光催化材料表面引入适量的缺陷可以有效地改善其光催化还原 CO₂ 的活性和稳定性。

正电子湮没谱还可用于表征具有双缺陷的二维超薄材料,譬如 N 掺杂的 MoO₃ 单层结构^[35]。由 N 掺杂的 MoO₃ 单层结构以及完整 MoO₃ 单层结构的正电子湮没谱测试数据分析可知,N 掺杂的 MoO₃ 单层结构和完整 MoO₃ 单层结构的较短正电子寿命分别是 208.6 ps 和 211.7 ps,与理论拟合的双氧空位的正电子寿命(212 ps)几乎相同,证明 N 掺杂的 MoO₃ 单层结构和完整 MoO₃ 单层结构中均存在双氧空位。重要的是,由于 N 原子的引入,双氧空位对应的较短正电子寿命组分增加,表明 N 原子的引入会进一步增加双氧空位的含量,从而导致更多低价态的 Mo 原子(Mo⁵⁺ 和 Mo⁴⁺)暴露,这一结果可以通过 X 射线光电子能谱测试得到进一步验证。理论计算结果表明,双氧空位的引入会使二维结构的电子弥散在材料表面,从而有利于催化产氢过程中电子的快速转移,进而显著提高二维超薄材料的催化产氢性能。此外,对于具有缺陷簇的二维材料,亦可利用正电子湮没谱来测定^[36,37]。例如,通过超声剥离制备的(010)取向的 WO₃ · H₂O 二维结构^[36]。由于与(010)取向平行的 O 原子不与 W 原子相连,因此随着(010)方向厚度的减小,与(010)取向平行的 O 原子以及与其相连的 H 原子将会很容易丢失,并且 W 原子也会随着厚度的减小从晶格中逃逸,从而在 WO₃ · H₂O 二维结构中引入 OWOH₂ 缺陷簇。正电子湮没谱测试结果显示,WO₃ · H₂O 超薄片和块材中存在两种较短的正电子寿命,分别对应理论模拟的体缺陷和 OWOH₂ 缺陷簇的正电子寿命,说明 WO₃ · H₂O 超薄片和块材中 OWOH₂ 缺陷簇的存在。此外,WO₃ · H₂O 超薄片中与 OWOH₂ 缺陷簇对应的正电子寿命组分更多,表明薄片中具有更多的 OWOH₂ 缺陷簇,从而可以存储更多的电荷,进而实现低能耗的存储特性。

除了正电子湮没技术,透射电子显微镜、卢瑟福背散射、中子衍射、红外光谱、同步辐射技术、X 射线光电子能谱(XPS)、荧光光谱(PL)和电子自旋共振波谱(ESR)等技术也可用于缺陷结构的研究。例如,用于含有单电子的缺陷,如氧空位等的研究。由于一个氧空位能够俘获一个电子,从而形成具有 S=1/2 的顺磁共振源,进而表现出稳定的 ESR 信号,其朗德因子(g)值为 2.003,因此可以利用 ESR

谱实现对材料中氧空位的测量。对于空气和氧气中制备的 In_2O_3 二维超薄片在 $g=2.003$ 处都存在共振峰,且前者的振动峰比后者强,说明它们都存在氧空位,且空气中制备的 In_2O_3 二维超薄片具有更多的氧空位,这与 PL 光谱和 XPS 谱测试结果一致。此外,第一性原理的计算显示,氧空位的存在使超薄 In_2O_3 纳米片具有一个新的缺陷能级,从而有利于光的吸收;同时,缺陷的存在导致其态密度增加,从而有利于载流子的分离。因此,富含氧缺陷的 In_2O_3 二维超薄片在较低的电位下可实现水的分解^[38]。

3.3 二维超薄材料的电子结构表征

随着材料厚度的减小,其表面晶格会发生一些扭曲,这些表面扭曲以及缺陷结构的存在势必会对其电子结构产生不可忽略的影响。而电子结构与给定晶格中电子的交互作用密切相关,因为晶格结构变化对载流子浓度、载流子迁移率、带隙宽度和电导率有很大影响,从而导致二维超薄材料固有光学、电学性质的巨大变化。因此,非常有必要对二维超薄材料的电子结构进行研究。例如,通过对多介孔 Co_3O_4 二维超薄结构的密度泛函(DFT)计算,发现相对于块材 Co_3O_4 ,介孔 Co_3O_4 超薄片的价带和导带边缘的态密度明显增加,并且其导带边和价带边的电荷更加弥散,说明介孔 Co_3O_4 超薄片具有较好的导电性;进一步理论分析显示,由于介孔的引入,更多低配位的 Co 原子暴露,从而有利于水分子的吸附和活化,因此介孔 Co_3O_4 二维超薄结构的电解水性能相对于块材 Co_3O_4 提高了约 50 倍^[39](图 8)。对于制备的 Co 原子掺杂的 In_2S_3 二维超薄片,DFT 计算结果显示这种二维超薄结构具有显著增强的态密度;而 Co 原子的引入,不仅使得 In_2S_3 二维超薄片的导带边态密度进一步增加,还引入新的能级,从而在增加光吸收的同时促进光生电荷的分离,进而提高 In_2S_3 二维超薄片的光电转换效率。此外,电荷密度分布函数显示,随着 In_2S_3 厚度的减小,电荷更加弥散在表面,说明 In_2S_3 超薄片的导电性增加;而 Co 原子的引入会进一步增加 In_2S_3 超薄片的电荷密度,说明 Co 原子的引入不仅可以增加 In_2S_3 二维结构的导电性,还可以直接参与光电催化水分解反应,因而 Co 原子的引入将促使电子的激发和载流子的分离,从而极大地改善 In_2S_3 二维超薄片的水分解性能^[40]。

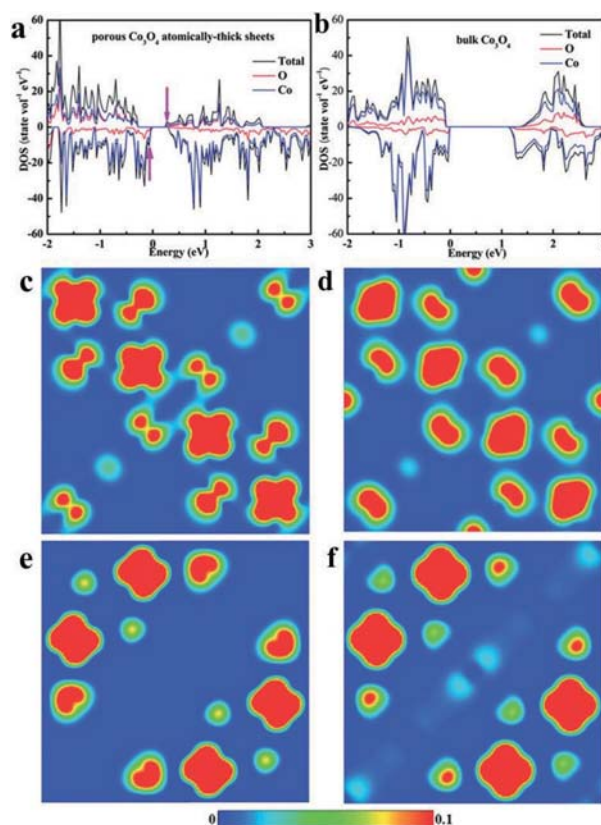


图 8 介孔 Co_3O_4 超薄片和块材 Co_3O_4 的理论态密度分布图(a, b);介孔 Co_3O_4 超薄片的价带边和导带边电荷密度分布图(c, e);块材 Co_3O_4 的价带边和导带边电荷密度分布图(d, f)

4 二维超薄材料的电催化还原 CO_2 性能研究

二维超薄材料是一种具有超薄厚度和清晰结构特性的纳米材料,已被广泛应用在催化研究中。首先,超薄的厚度和超大的比表面积可以提供大量的配位不饱和原子用于反应物质的吸附和活化,为催化反应提供大量的催化位点;而特殊的 2D 结构赋予纳米片间具有很好的晶粒间界连接性,使得纳米片与基底接触紧密,从而促进界面电荷快速转移,加快电化学反应和减缓腐蚀速率,进而在提高其催化效率的同时增加其稳定性。其次,超薄的厚度会导致二维超薄材料的表面晶格扭曲,从而引起电子结构的变化,而这些特殊的电子结构会对其电荷转移、导电性有很大影响,进而有效改善其催化性能。由此表明,二维超薄材料可以提供大量配位不饱和原子和更大的反应空间用于 CO_2 分子的吸附和 CO_2^- 等中间体的稳定,为电催化还原 CO_2 提供充分原料的同时实现电催化还原 CO_2 动力学过程的改善;而

新奇的电子结构和超好的晶粒间接性有利于催化过程中电子的快速转移,从而保证二维材料持续而高效的催化还原 CO₂。重要的是,二维超薄结构很容易实现原子结构和电子结构的调控,有利于从原子级尺度建立这些微结构和其催化性能间的构效关系。得益于这些独特的优势,二维超薄材料为深入研究电催化还原 CO₂ 提供了机会。

基于前期关于二维超薄半导体的制备、精细结构和缺陷结构表征、电子结构调控的系列重要工作基础上,谢毅教授课题组率先将二维超薄结构应用到电催化还原 CO₂ 中^[6-8,34]。例如,对于具有不同厚度的 Co₃O₄ 薄片(1.72 nm 和 3.51 nm),Co₃O₄ 催化剂厚度越薄,电催化还原 CO₂ 的催化性能越好^[6]。这是由于随着厚度的减小,Co₃O₄ 二维薄片能够提供更大的比表面积和更多的表面配位不饱和原子用于吸附 CO₂ 和稳定 CO₂⁻ 中间体,因而能够有效降低电催化还原 CO₂ 的活化能垒(图 9d—f)。同时,超薄的厚度有利于电子的快速转移,从而可以减缓催化过程中的腐蚀速率,进而增加其稳定性(图 9c)。此外,DFT 计算显示 1.72 nm 厚度的 Co₃O₄ 薄片具有更加弥散的电荷密度,说明 Co₃O₄ 纳米片的导电性也会随着厚度减小而增加。得益于增强的导电性和较低的活化能垒,1.72 nm 厚度的 Co₃O₄ 薄片的电催化效率比 3.51 nm 厚度的 Co₃O₄ 薄片的电催化效率高出了 1.5 倍,比相应体相材料高了 20 倍,并且其电还原产物的选择性也得到了有效改善(图 9a—b)。该工作在 *Angewandte Chemie International Edition*^[6] 发表后,立即被 *Nature Energy* 作为亮点论文进行了长篇评述^[41],评述认为把过渡金属氧化物材料的尺寸减小到纳米尺度是设计高效电催化还

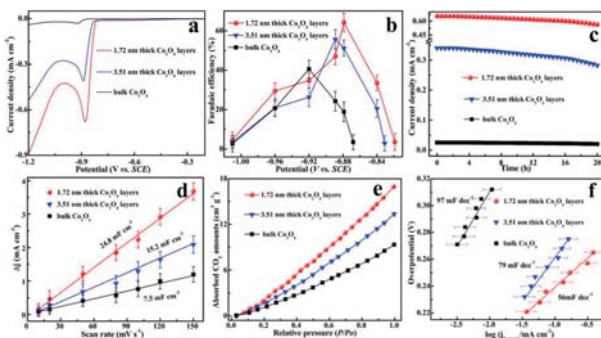


图 9 1.72 nm 厚度、3.51 nm 厚度和块材 Co₃O₄ 电催化 CO₂ 还原成甲酸性能表征:线性扫描伏安曲线(a);不同电位下还原产物甲酸的法拉第效率(b);固定电位 -0.88 V 下的稳定性测试(c);固定电位下电流密度差相对扫速的曲线(d);CO₂ 吸附曲线(e);塔菲尔曲线(f)

原 CO₂ 催化剂的重要途径。

为了进一步提升过渡金属氧化物电还原 CO₂ 的性能,我们通过在过渡金属氧化物表面引入氧空位进一步增加催化活性位点,由此构建了富含氧空位的四氧化三钴二维超薄结构^[7]。电催化还原 CO₂ 测试结果如图 10 所示,电化学比表面积矫正的 Tafel 斜率和法拉第转换效率的结果表明局限在超薄结构中的表面氧空位有利于 CO₂ 的吸附和活化,在低的过电位下具有更高的本征催化活性和更高的产物选择性。因此,在空气中煅烧制备的含有大量氧空位的四氧化三钴二维超薄结构在 0.20 V 的过电位下获得 2.7 mA · cm⁻² 的稳定电流,相比于在氧气中煅烧制备的含有少量氧缺陷的四氧化三钴二维超薄结构,电流密度提高了 2 倍。此外,由于氧空位的增加,Co₃O₄ 二维超薄结构无序度增加,因而表面更加扭曲,结构将会更加稳定,因此在空气中煅烧制备的含有大量氧空位的四氧化三钴二维超薄电催化剂于 40 h 内稳定地获得 87% 的甲酸盐选择性。为了进一步探究电催化还原 CO₂ 生成甲酸的机理,我们借助理论计算对两个样品的电催化过程进行了深入研究和分析(图 11)。理论模拟结果显示 CO₂ 得电子变成 CO₂⁻ 是一个快速的 1e 过程, H⁺ 转移步是决速步(图 10d),氧空位的存在使决速步的活化能垒由 0.51 eV 减小至 0.40 eV。由以上理论和实验结果可知,Co₃O₄ 薄片中的氧空位的存在有利于中间体 HCOO⁻ 的稳定和 H⁺ 转移,从而降低整个催化过

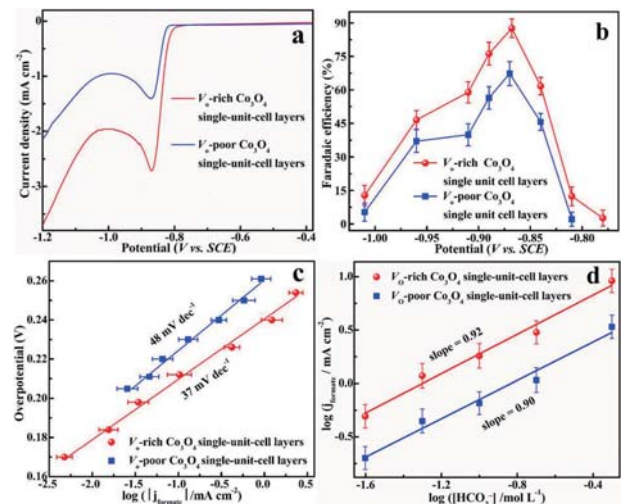


图 10 富氧缺陷和贫氧缺陷的四氧化三钴二维超薄结构的电催化还原 CO₂ 性能测试:线性扫描伏安测试曲线(a);不同电位下还原产物甲酸的法拉第效率(b);塔菲尔曲线(c);固定电位 -0.87 V 时甲酸的部分电流密度和 HCO₃⁻ 离子浓度间的线性关系(d)

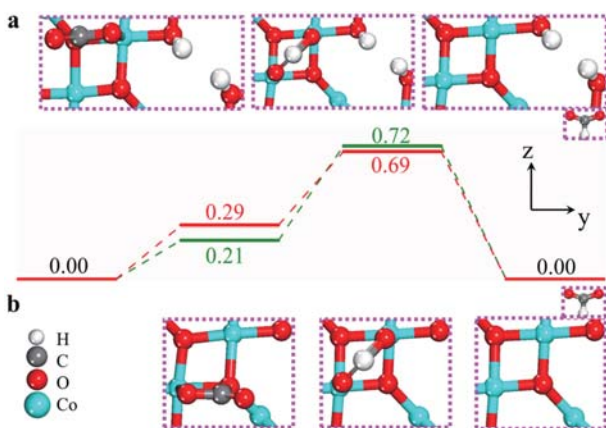


图 11 有氧空位(上面)和无氧空位(下面)的 Co_3O_4 二维超薄结构的催化还原 CO_2 加氢过程的自由能能级图

程的活化能垒,进而加快 CO_2 催化还原的速度。

相对于过渡金属氧化物来说,金属电极往往表现出更高的电还原 CO_2 活性。尤为有趣的是,前期研究发现通过金属氧化物还原得到的金属比通过其他方法制备的金属催化活性要高,甚至能将 CO_2 的还原电位降低至热力学最小值^[42-44]。基于此,谢毅教授课题组首次利用配体局限生长法合成出 4 原子层厚的超薄 Co 和 Co/Co 氧化物杂化结构并对其电催化还原 CO_2 性能进行了测试(图 12)^[8]。电催化结果显示局限在超薄结构中的表面 Co 原子比块材中的表面 Co 原子在低的过电位下具有更高的本征催化活性和更高的产物选择性。而 Co 原子层的部分氧化又进一步增加了其本征催化活性,进而在只有 0.24 V 的过电位下于 40 h 内获得 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的稳定电流和 90% 的甲酸盐选择性,这要优于以往同等条件下的金属或金属氧化物的电催化性能。该工作不仅证实金属二维超薄材料的催化性能的确优于其相应的氧化物,还揭露了金属表面的氧化物对其自身金属的电催化还原 CO_2 性能的影响,有助于让研究者重新思考如何获得高效且稳定的 CO_2 电还原催化剂,对推动电催化理论的发展也具有重要的意义。这个工作发表在 *Nature*^[8] 上。当该工作在线发表后,受到国际同行的广泛关注, *Popular Mechanics* 杂志的 William Herkewitz 记者立即采访了加州理工大学的化学工程师 Karthish Manthiram 并将采访结果发布在网站上^[45]。Karthish Manthiram 还评论道“这是一项基础科学的突破。虽然它在进入商业化使用之前还需要一段非常长的时间,但是目前这个阶段的发展不管从哪个角度看都是积极乐观的”。

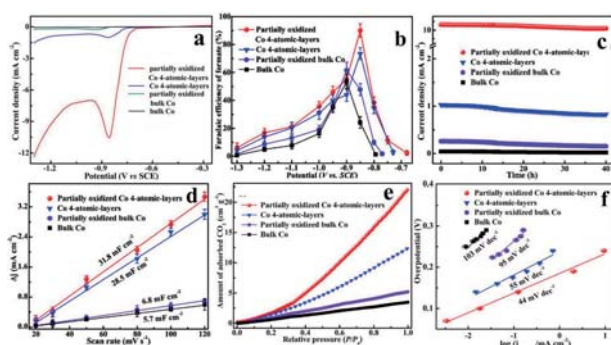


图 12 部分氧化的 4 个原子层厚钴薄片,纯的 4 个原子层厚薄片,部分氧化的块材钴和纯的块材钴的电催化 CO_2 还原成甲酸性能表征:线性扫描伏安曲线(a);不同电位下还原产物甲酸的法拉第效率(b);固定电位 -0.85 V 下的稳定性测试(c);固定电位下电流密度差相对扫速的曲线(d); CO_2 吸附曲线(e);塔菲尔曲线(f)。

5 总结与展望

电催化还原 CO_2 是当前电化学研究领域当中相当活跃的课题,它的发展对解决人类面临的能源和环境问题都具有重要的意义。尽管近年来电催化还原 CO_2 的研究取得了一些进展,但仍存在诸多挑战,譬如催化活性位点的识别和高效催化活性的维持等。针对这些问题,我们课题组以具有结构清晰特性的二维超薄材料为 CO_2 电还原催化剂,以先进的表征技术为平台,从原子尺度探究催化活性位点的来源和失活的原因,从而建立明确的催化剂结构和性质之间的关系。这不仅为获得高效且稳定的 CO_2 电还原催化剂提供了理论基础,还对推动电催化还原 CO_2 的机理研究具有重要的意义。

值得指出的是,电催化还原 CO_2 的研究还处在纯基础研究阶段,距离实际应用还有很多诸如 CO_2 电还原历程的关键问题需要攻克。在持续不变的政策与经费支持下,以这种具有清晰结构特性的二维超薄结构为材料基础,随着高精尖原位表征技术的开发,将会更加明确(诸如 CO_2 裂解途径、吸附、活化以及产物脱附的反应位点和方式等催化过程),从而为催化剂的多功能化集成设计提供更加有力的实验依据。此外,如果建立电催化还原 CO_2 与太阳能发电的耦合系统,并同时完善 CO_2 捕获系统,那么有望实现电催化还原 CO_2 技术的大规模商业化应用以及能源体系的可持续发展。

参 考 文 献

- [1] Ma Y, Wang XY, Jia YS, Chen XB, Han HX, Li C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev*, 2014, 114:9987—10043.
- [2] Wang WH, Himeda Y, Muckerman JT, Manbeck GF, Fujita E. CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction. *Chem Rev*, 2015, 115: 12936—12973.
- [3] Qiao JL, Liu YY, Hong F, Zhang JJ. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 631—675.
- [4] Wei B, Fakhrai R, Saadatfar B. The thermodynamic analysis of two-step conversions of CO₂/H₂O for syngas production by ceria. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 12353—12360.
- [5] Gao DF, Zhou H, Wang J, Miao S, Yang F, Wang GX, Wang JG, Bao XH. Size-dependent electrocatalytic reduction of CO₂ over Pd nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4288—4291.
- [6] Gao S, Jiao XC, Sun ZT, Zhang WH, Sun YF, Wang CM, Hu QT, Zu XL, Yang F, Yang SY, Liang L, Wu J, Xie Y. Ultrathin Co₃O₄ layers realizing optimized CO₂ electroreduction to formate. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 698—702.
- [7] Gao S, Sun ZT, Liu W, Jiao XC, Zu XL, Hu QT, Sun YF, Yao T, Zhang WH, Wei SQ, Xie Y. Atomic layer confined vacancies for atomic-level insights into carbon dioxide electroreduction. *Nat Commun*, 2017, 8: 14503.
- [8] Gao S, Lin Y, Jiao XC, Sun YF, Luo QQ, Zhang WH, Li DQ, Yang JL, Xie Y. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature*, 2016, 529: 68.
- [9] Zhang S, Kang P, Ubnoske S, Brennaman MK, Song N, House RL, Glass JT, Meyer TJ. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7845—7848.
- [10] Mistry H, Varela AS, Bonifacio CS, Zegkinoglou I, Sinev I, Choi Y, Kisslinger K, Stach EA, Yang JC, Strasser P, Cuenya BR. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat Commun*, 2016, 7: 12123.
- [11] Sun YF, Gao S, Xie Y. Atomically-thick two-dimensional crystals: electronic structure regulation and energy device construction. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 530—546.
- [12] Sun YF, Gao S, Lei FC, Xiao C, Xie Y. Ultrathin two-dimensional inorganic materials: new opportunities for solid state nanochemistry. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 3—12.
- [13] Sun YF, Gao S, Lei FC, Xie Y. Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 623—636.
- [14] Deng DH, Novoselov KS, Fu Q, Zheng NF, Tian ZQ, Bao XH. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 218—230.
- [15] Tan CL, Zhang H. Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. *Nat Commun*, 2015, 6: 7873.
- [16] Wang LZ, Sasaki T. Titanium oxide nanosheets: graphene-analogues with versatile functionalities. *Chem Rev*, 2014, 114: 9455—9486.
- [17] Luo B, Liu G, Wang LZ. Recent advances in 2D materials for photocatalysis. *Nanoscale*, 2016, 8: 6904—6920.
- [18] Wang L, Lin C, Zhang FX, Jin J. Phase transformation guided single-layer β -Co(OH)₂ nanosheets for pseudocapacitive electrodes. *ACS Nano*, 2014, 8: 3724—3734.
- [19] Song F, Hu XL. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat Commun*, 2014, 5: 4477.
- [20] Yin HJ, Tang ZY. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: an emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4873—4891.
- [21] Liang L, Lei FC, Gao S, Sun YF, Jiao XC, Wu J, Qamar S, Xie Y. Single unit cell bismuth tungstate layers realizing robust solar CO₂ reduction to methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54:13971—13974.
- [22] Gao S, Gu BC, Jiao XC, Sun YF, Zu XL, Yang F, Zhu WG, Wang CM, Feng ZM, Ye BJ, Xie Y. Highly efficient and exceptionally durable CO₂ photoreduction to methanol over freestanding defective single-unit-cell bismuth vanadate layers. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3438—3445.
- [23] Gao S, Sun YF, Lei FC, Liu JW, Liang L, Li TW, Pan BC, Zhou JF, Xie Y. Freestanding atomically-thin cuprous oxide sheets for improved visible-light photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*, 2014, 8: 205—213.
- [24] Sun ZQ, Liao T, Dou YH, Hwang SM, Park MS, Jiang L, Kim JH, Dou SX. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets. *Nat Commun*, 2014, 5: 3813.
- [25] Gao S, Sun YF, Lei FC, Liang L, Liu JW, Bi WT, Pan BC, Xie Y. Ultrahigh energy density realized by a single-layer β -Co(OH)₂ all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12789—12793.
- [26] Li L, Chen Z, Hu Y, Wang XW, Zhang T, Chen W, Wang QB. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1213—1216.
- [27] Min Y, Moon GD, Kim BS, Lim B, Kim JS, Kang CY, Jeong U. Quick, controlled synthesis of ultrathin Bi₂Se₃ nanodiscs and nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2872—2875.
- [28] Yu T, Lim B, Xia YN. Aqueous-phase synthesis of single-crystal ceria nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4484—4487.
- [29] Zhang XD, Zhang JJ, Zhao JY, Pan BC, Kong MG, Chen J, Xie Y. Half-metallic ferromagnetism in synthetic Co₉Se₈ nanosheets with atomic thickness. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11908—11911.
- [30] Sun YF, Cheng H, Gao S, Sun ZH, Liu QH, Liu Q, Lei FC, Yao T, He JF, Wei SQ, Xie Y. Freestanding tin disulfide single-layers realizing efficient visible-light water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8727—8731.
- [31] Sun YF, Liu QH, Gao S, Cheng H, Lei FC, Sun ZH, Jiang Y, Su HB, Wei SQ, Xie Y. Pits confined in ultrathin cerium (IV) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation. *Nat Commun*, 2013, 4: 2899.
- [32] Yang WL, Zhang L, Xie JF, Zhang XD, Liu QH, Yao T, Wei SQ, Zhang Q, Xie Y. Enhanced photoexcited carrier separation in oxygen-doped ZnIn₂S₄ nanosheets for hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6716—6720.

- [33] Xie JF, Zhang JJ, Li S, Grote FB, Zhang XD, Zhang H, Wang RX, Lei Y, Pan BC, Xie Y. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17881—17888.
- [34] Lei FC, Liu W, Sun YF, Xu JQ, Liu KT, Liang L, Yao T, Pan BC, Wei SQ, Xie Y. Metallic tin quantum sheets confined in grapheme toward high-efficiency carbon dioxide electroreduction. *Nat Commun*, 2016, 7: 12697.
- [35] Liu KT, Zhang WS, Lei FC, Liang L, Gu BC, Sun YF, Ye BJ, Ni WX, Xie Y. Nitrogen-doping induced oxygen divacancies in freestanding molybdenum trioxide single-layers boosting electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2016, 30: 810—817.
- [36] Liang L, Li K, Xiao C, Fan SJ, Liu J, Zhang WS, Xu WH, Tong W, Liao JY, Zhou YY, Ye BJ, Xie Y. Vacancy associates-rich ultrathin nanosheets for high performance and flexible nonvolatile memory device. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3102—3108.
- [37] Guan ML, Xiao C, Zhang J, Fan SJ, An R, Cheng QM, Xie JF, Zhou M, Ye BJ, Xie Y. Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10411—10417.
- [38] Lei FC, Sun YF, Liu KT, Gao S, Liang L, Pan BC, Xie Y. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6826—6829.
- [39] Sun YF, Gao S, Lei FC, Liu JW, Liang L, Xie Y. Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts. *Chem Sci*, 2014, 5: 3976—3982.
- [40] Lei FC, Zhang L, Sun YF, Liang L, Liu KT, Xu JQ, Zhang Q, Pan BC, Luo Y, Xie Y. Atomic-layer-confined doping for atomic-level insights into visible-light water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 9266—9270.
- [41] Dean N, Ranieri ED, Gallagher J, Zhang CJ. Thin layers are best. *Nature Energy*, 2016, 1: 1.
- [42] Li CW, Ciston J, Kanan MW. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nature*, 2014, 508: 504—507.
- [43] Li CW, Kanan MW. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7231—7234.
- [44] Chen YH, Kanan MW. Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1986—1989.
- [45] Herkowitz W. New material converts CO₂ into clean fuel with unprecedented efficiency. <http://www.sciencealert.com/new-material-converts-co2-into-clean-fuel-with-unprecedented-efficiency>.

Synthesis, characterization and CO₂ electroreduction properties for ultrathin two-dimensional materials

Gao Shan Sun Yongfu Xie Yi

(*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science & Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Electroreduction of CO₂ into useful fuels, especially if driven by renewable energy, seems to be significant for simultaneously alleviating the energy crisis and environmental problems. Based on the research results of ultrathin two-dimensional materials in CO₂ electroreduction, this review focused on the synthesis, characterization and CO₂ electroreduction performances of ultrathin two-dimensional materials. We also detailedly overviewed the role of their special two-dimensional structure in CO₂ electroreduction. Finally, we presented the major challenges and opportunities regarding this research field.

Key words ultrathin two-dimensional materials; electrocatalytic; CO₂ reduction; structure-activity relationship