

# 钴等离子激元超结构粉体催化剂的制备及其光热催化应用

王 潇, 朱智杰, 吴之怡, 张城城, 陈志杰, 肖梦琦, 李超然, 何 乐

(苏州大学 功能纳米与软物质研究院, 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 苏州 215000)

**摘 要:** 高吸光催化剂对提高光热转换效率具有重要意义, 阵列结构光热催化剂的陷光效应有助于增强光吸收并提高光热转换效率。但是, 现有阵列基光热催化剂仍存在单位面积上活性金属负载量过低的不足, 难以满足实际应用的需求。本研究发展了二氧化硅保护的 MOFs 热解策略, 获得了单位辐照面积上活性金属质量可调、太阳光吸收效率超过 90% 的粉体钴等离子激元超结构光热催化剂, 通过时域有限差分法模拟计算证实其高吸光能力源于纳米颗粒的等离子杂化效应。相比阵列基等离子体超结构催化剂, 该粉体结构的催化活性和稳定性显著增强, 在相同催化条件下, 二氧化碳转化率从 0.9% 提高到 26.2%。本研究为非贵金属光热催化剂的实际应用奠定了基础。

**关 键 词:** 光热催化; 二氧化碳加氢; 等离子体超结构; 高吸光催化剂; 光-化学能转换

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Preparation and Photothermal Catalytic Application of Powder-form Cobalt Plasmonic Superstructures

WANG Xiao, ZHU Zhijie, WU Zhiyi, ZHANG Chengcheng,  
CHEN Zhijie, XIAO Mengqi, LI Chaoran, HE Le

(Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials and Devices, Institute of Functional Nano and Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215000, China)

**Abstract:** Highly light absorptive photocatalysts are of great significance to boost the photothermal conversion efficiency. Light trapping effect of nanoarray structured photothermal catalysts can enhance the light absorption and improve the photothermal conversion efficiency. However, the practical applications of array-based catalysts are hindered by very low loadings of active metal catalysts per unit illumination area. Herein, we develop a SiO<sub>2</sub>-protected MOFs pyrolysis method for the preparation of powder-form cobalt plasmonic superstructures that enable a 90% absorption efficiency of sunlight and tunable metal loading per unit area. Its high light absorption capacity was confirmed by time-domain finite-difference simulation calculations due to the plasmonic hybridization effect of nanoparticles. Compared with nanoarray-structured plasmonic superstructures, the powder-form catalyst exhibits enhanced catalytic activity and stability, resulting in the increase of CO<sub>2</sub> conversion efficiency from 0.9% to 26.2%. This study lays the foundation for the practical application of non-precious metal photothermal catalysts.

**Key words:** photothermal catalysis; carbon dioxide hydrogenation; plasmonic superstructure; strongly light absorptive catalyst; solar-to-chemical energy conversion

收稿日期: 2021-07-19; 收到修改稿日期: 2021-08-23; 网络出版日期: 2021-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(51802208, 21902113, 52172221)

National Natural Science Foundation of China (51802208, 21902113, 52172221)

作者简介: 王 潇(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: 20194214065@suda.stu.cn

WANG Xiao(1997-), female, Master candidate. E-mail: 20194214065@suda.stu.cn

通信作者: 何 乐, 教授. E-mail: lehe@suda.edu.cn; 李超然, 副研究员. E-mail: crli@suda.edu.cn

HE Le, professor. E-mail: lehe@suda.edu.cn; LI Chaoran, associate professor. E-mail: crli@suda.edu.cn

化石燃料过度消耗引起的能源短缺、环境污染、气候变化是当今世界面临的主要挑战<sup>[1-5]</sup>。利用光催化技术, 将温室气体二氧化碳转化为碳氢燃料或者原料化学品, 实现太阳能向化学能的高效转换, 对于优化能源结构、实现碳达峰/碳中和目标具有重要意义<sup>[6-7]</sup>。针对传统半导体光催化材料太阳光利用效率低的不足, 研究者们提出了光热催化二氧化碳还原的设想, 通过结合光热效应驱动的热催化和光直接参与的光化学催化, 同时利用太阳能的光和热, 大幅拓宽太阳光谱的利用范围, 尤其是在传统光催化过程中经常被浪费的大部分可见光和红外光<sup>[8-17]</sup>。相比传统光化学催化路径, 光热催化的活性提升了几个数量级, 寻找高效的光热催化剂已成为太阳能驱动二氧化碳转化领域的热点之一<sup>[18-21]</sup>。

理想的光热催化剂在整个太阳光谱范围内均能表现出较强的光吸收能力, 从而尽可能提高对太阳光的利用效率。现有的光热催化剂大多采用负载型金属纳米颗粒结构, 但是这类粉体催化剂往往难以实现全太阳光谱高效吸收, 而且其光吸收能力的提升往往伴随着原子利用效率和稳定性的下降<sup>[22-30]</sup>。为此, 研究者们发展了一系列强光吸收的阵列基催化剂。例如, Ozin 课题组<sup>[31-37]</sup>采用具有“陷光效应”和“慢光子效应”的硅微纳阵列结构为载体来提高光热催化剂的吸光能力。最近, 本课题组发展了在整个太阳光谱范围内近 100%光吸收的钴金属等离子激元超结构光热催化剂(Co-PS@SiO<sub>2</sub>), 该纳米针阵列的光吸收增强主要来源于相邻钴纳米颗粒的等离子杂化效应以及阵列结构的减反射效应<sup>[38]</sup>。然而, 现有高吸光阵列基光热催化剂还存在着许多不足, 其中最突出的问题在于单位照射面积上活性金属有效质量偏低, 例如 Co-PS@SiO<sub>2</sub> 催化剂的金属 Co 负载量仅有 0.32 mg/cm<sup>2</sup>, 导致 CO<sub>2</sub> 的转化率仅有 0.9%, 难以满足实际应用的需求。相比阵列结构, 粉体光热催化剂的活性金属有效负载量更容易调控, 而且更适用于流动相反应器。因此, 完全有必要发展在全太阳光谱范围高效光吸收的粉体光热催化剂, 提高单位面积上活性成分的有效负载量, 进而提升光热催化活性和 CO<sub>2</sub> 转化率。

金属有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)是近年来的热点材料, 不仅制备方法简单, 且活性金属以配合物的形式原子级分散于前驱体中, 在催化剂制备的初始阶段增加颗粒的分散度。ZIF-67 是常见的一种金属有机框架材料, 具有制备方法简单、转化率高、稳定性好的优点, 因此本研究选择 ZIF-67 作为前驱体。但是 ZIF-67 在直接煅烧的过程中会发生结构坍塌, 导致金属钴颗粒产生不可避免

的烧结和团聚, 影响了催化剂的稳定性。本工作利用二氧化硅的限域作用, 可以有效地避免钴颗粒的团聚长大, 形成许多相互靠近的小尺寸钴纳米颗粒, 增强催化剂的光吸收性能。因此本工作发展了一种二氧化硅保护的 MOFs 热解策略, 成功制备了全太阳光谱范围光吸收效率超过 90%的粉体等离子体超结构光热催化剂。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 纯度>99.99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司), 2-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 纯度>98%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司), 四甲氧基硅烷(TMOS, 纯度≥98%, 上海麦克林生化科技有限公司), 甲醇(CH<sub>3</sub>OH, 纯度>99.5%, 强盛化学有限公司)。实验用水均为去离子水(Millipore, 25 °C 时 18.2 MΩ·cm)。

### 1.2 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备

称取 6.09 g 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 6.93 g 的 2-甲基咪唑分别溶解在 210 mL 的甲醇溶液中并超声 10 min。然后向 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的甲醇溶液中加入 200 μL 四甲氧基硅烷得到粉色透明溶液。接着, 在室温下磁力搅拌混合溶液 10 min, 再将 2-甲基咪唑的甲醇溶液加入上述混合溶液。磁力搅拌 10 min 后静置 24 h, 得到的产物用乙醇离心洗涤两次并放入 80 °C 真空烘箱中干燥过夜。所获得的产物即为 ZIF-67-SiO<sub>2</sub> 前驱体。再将得到的 ZIF-67-SiO<sub>2</sub> 前驱体置于马弗炉中, 在空气气氛中以 1 °C/min 升温至 400 °C 煅烧 2 h, 随后样品转移至管式炉中, 在 400 °C 氢气气氛下还原 2 h, 得到 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.3 Co 催化剂的制备

首先完成 ZIF-67 前驱体的制备。ZIF-67 的制备方法参考文献[39]: 将 6.09 g 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 6.93 g 的 2-甲基咪唑分别分散在 210 mL 甲醇中超声 10 min 后, 将 2-甲基咪唑的甲醇溶液倒入钴-甲醇溶液中搅拌 10 min, 静置 24 h 后对沉淀物离心洗涤干燥得到 ZIF-67。随后采用与 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂相同的煅烧条件, 先将 ZIF-67 在空气中 400 °C 煅烧 2 h, 然后在 400 °C 下 H<sub>2</sub> 处理 2 h, 得到 Co 催化剂。

### 1.4 催化性能测试

将一定质量的粉体催化剂在乙醇中超声分散, 将悬浮液滴至圆形玻璃纤维滤纸上(玻璃纤维滤纸面积为 4.9 cm<sup>2</sup>) 在 50 °C 真空烘箱中干燥后, 测试薄

膜样品的催化性能。室温下,在固定相反应器(泊菲莱 Labsolar-6A)中测试催化剂气相光热二氧化碳加氢的性能,反应器体积约 345.8 mL,每次测试时间 1 h。使用等体积的氢气和二氧化碳混合作为反应气体,调节压力约为 97 kPa,300 W 的 Xe 灯模拟太阳光来测试光催化活性。由于固定相反应器无法提供额外加热,在自制流动相反应器中研究该催化剂的热稳定性,反应器的压力由 ANCN 智能仪器公司的数字压力表监测。测试时反应气体的总流速为 10 mL/min,其中控制  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的流速比为 1:1:3,测试的催化剂质量约为 3 mg。

### 1.5 材料表征

采用 FEI-Tecna F20 型透射电镜(TEM)分析催化剂尺寸形貌,采用 Bruker D2 Phaser 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相,使用 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 紫外/可见/近红外光谱仪和直径为 150 mm 的积分球测量样品的漫反射光谱( $\text{Co-SiO}_2$  粉末在乙醇中超声分散,将悬浮液滴到玻璃纤维滤纸上在真空烘箱中干燥后,测量  $\text{Co-SiO}_2$  薄膜的漫反

射光谱)。采用 Aurora M90, Jenoptik 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定催化剂中 Co 元素的含量。

## 2 结果与讨论

本课题组前期研究采用二氧化硅限域空间的模板转化法制备了 Co 等离子体超结构纳米针阵列。受此启发,本工作发展了二氧化硅保护的 MOFs 模板转化法制备粉末状的等离子超结构,具体合成路线如图 1(a)所示,包括二氧化硅填充的 ZIF-67 前驱体的合成、空气煅烧和氢气还原等过程<sup>[38]</sup>。在合成 ZIF-67 的同时,加入四甲氧基硅烷(TMOS),将二氧化硅填充到 ZIF-67 颗粒的孔道中。如图 1(b)所示,ZIF-67- $\text{SiO}_2$  前驱体具有均匀的菱形十二面体形貌(边长约为 500 nm)。引入 TMOS 对于 ZIF-67 前驱体的尺寸、均匀性和结晶性等没有明显的影响。图 2(a)是 ZIF-67 和 ZIF-67- $\text{SiO}_2$  的 X 射线衍射(XRD)分析谱图,从图中可以看出 ZIF-67- $\text{SiO}_2$  是高度结晶性的晶体结构,且衍射峰位置与纯 ZIF-67 一致。

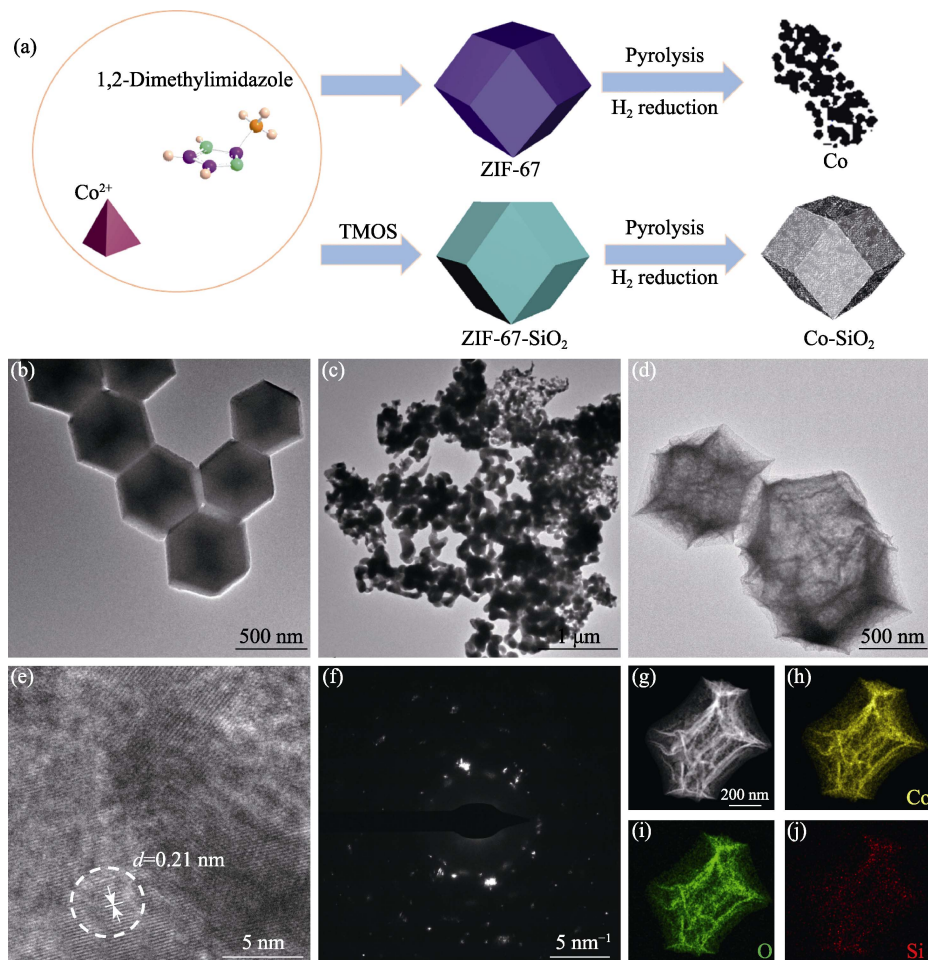


图 1  $\text{Co-SiO}_2$  催化剂制备与表征

Fig. 1 Preparation and characterization of  $\text{Co-SiO}_2$

(a) Schematic illustration of preparation of Co and  $\text{Co-SiO}_2$  catalysts, TEM images of (b) ZIF-67- $\text{SiO}_2$ , (c) Co and (d)  $\text{Co-SiO}_2$ , (e) HRTEM, (f) SAED and (g-j) elemental mappings of  $\text{Co-SiO}_2$

为了避免催化剂中碳元素对产物碳来源判定的干扰, 实验过程中在空气中煅烧二氧化硅填充的 ZIF-67 前驱体去除有机配体, 再经过  $H_2$  还原得到金属钴/二氧化硅( $Co-SiO_2$ ) 等离子体超结构催化剂。在该制备路线中, 填充二氧化硅是获得高性能等离子体超结构催化剂的关键。没有填充二氧化硅的 ZIF-67 前驱体经过煅烧和还原后, 原有的形貌完全被破坏, 产物为大尺寸钴颗粒的无规则团聚结构(见图 1(c))。在二氧化硅的保护下, 经过同样的煅烧和还原处理, ZIF-67- $SiO_2$  仍然保持最初的菱形十二面体结构(图 1(d))。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片显示  $Co-SiO_2$  样品中金属颗粒相互靠近且分散较为均匀。图中晶格间距为 0.21 nm, 对应于立方相 Co 的(111)晶面。图 1(f)中选区电子衍射(SAED)表明该结构由多晶钴构成。元素分布图 1(g~j) 显示钴均匀分布在氧化硅上。 $Co-SiO_2$  的物相通过 XRD 谱图进一步证实, 在  $2\theta=44.2^\circ$ 、 $51.5^\circ$  和  $75.8^\circ$  处的衍射峰分别对应立方相 Co 的(111)、(200)和(220)晶面, 这与标准卡片(JCPDS 15-0806)相对应,  $2\theta=41.3^\circ$  处的小峰表明 Co 颗粒中存在少量六方相。样品经过热处理后,  $Co-SiO_2$  催化剂中 ZIF-67 的峰全部消失, 说明  $Co-SiO_2$  催化剂仅存在 Co 金属颗粒和无定形  $SiO_2$ , 利用谢乐公式进一步计算出 Co 催化剂的尺寸为 37.8 nm,  $Co-SiO_2$  催化剂中 Co 粒径尺寸为 27 nm (图 2(b)), 这与 TEM 测量结果相近。ICP-OES 表明  $Co-SiO_2$  催化剂中钴的质量分数为 78%。上述结果表明, 实验成功制备了一种高负载量的 Co 基催化剂, 其中 Co 纳米颗粒紧密堆积且均匀分散在二氧化硅空心壳层上。

为了研究  $Co-SiO_2$  催化剂的吸光性能, 测试了样品的紫外-可见漫反射光谱。由于  $SiO_2$  对可见光和近红外波段的光吸收能力较弱, 催化剂中 Co 为主要吸光单元。尽管  $Co-SiO_2$  催化剂中存在着 22% (质量分数)的  $SiO_2$  组分, 但吸光能力却优于采用无

二氧化硅填充的 ZIF-67 前驱体制备的纯钴颗粒样品(以下将样品标记为 Co)。图 3(a)展示了 Co 和  $Co-SiO_2$  样品的漫反射光谱, 在 300~2500 nm 波长范围  $Co-SiO_2$  的光吸收率达到 90%, 而纯钴催化剂的平均光吸收率仅为 80%。

为了进一步探究上述两个样品吸光性能差异的原因, 研究采用时域有限差分法(Finite Difference Time Domain, FDTD)模拟计算了两个样品的归一化消光系数, 结果如图 3(b)所示。首先使用单链紧密堆积的 Co 纳米粒子作为模型系统, 研究了等离子体杂化效应。其中单个钴纳米粒子在 200 nm 表现出局域表面等离子体共振(LSPR)峰, 当两个或两个以上的 Co 纳米粒子接近时, 由于等离子体杂化效应, 吸收波长红移并明显宽化, 这也导致其对于红外吸收的增强。在  $Co-SiO_2$  催化剂中, 数百个纳米粒子叠加在一起的等离子体杂化效应显著增强了其光的吸收能力。而 Co 催化剂由于缺乏二氧化硅的限域作用, 在煅烧过程中, 团聚烧结成为许多大的钴颗粒, 从而使得催化剂表面具有银灰色金属光泽的金属(图 3(a)插图), 增强了光的反射, 使其吸光性不如  $Co-SiO_2$ 。随后, 用红外相机分别测量了  $2000\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  光照强度下两个样品的表面平均温度,  $Co-SiO_2$  样品达到  $283.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 比相同光照下 Co 样品高出  $41.8\text{ }^\circ\text{C}$  (图 3(c, d)), 证明  $Co-SiO_2$  催化剂在等离子体杂化效应作用下光吸收增强, 使光热转化效果更优, 催化剂表面温度更高。

上述结果证明  $Co-SiO_2$  样品在 300~2500 nm 的波长范围内展现出优异的光吸收率, 有望成为理想的光热催化剂。以  $CO_2$  加氢反应为模型反应, 实验测试了  $Co-SiO_2$  催化剂的光热催化性能。首先考察  $Co-SiO_2$  催化剂在不同光照强度下的光热催化活性( $CO_2$  转化率), 将入射光强度分别调至 1200、1700、2200 和  $2700\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  来测试催化剂的活性。从图 4 可以看出, 催化剂的活性随着光强的增加而逐渐增

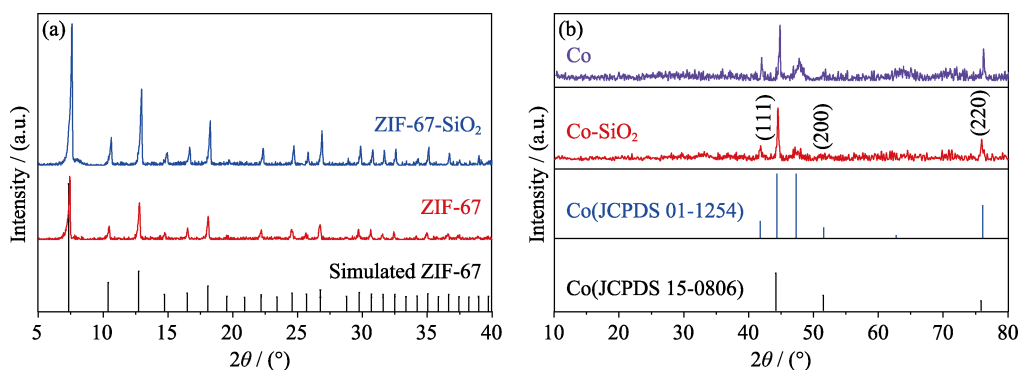


图 2 (a)ZIF-67 和 ZIF-67- $SiO_2$  的 XRD 谱图, (b)Co 和  $Co-SiO_2$  的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of (a) ZIF-67, ZIF-67- $SiO_2$ , and (b) Co and  $Co-SiO_2$

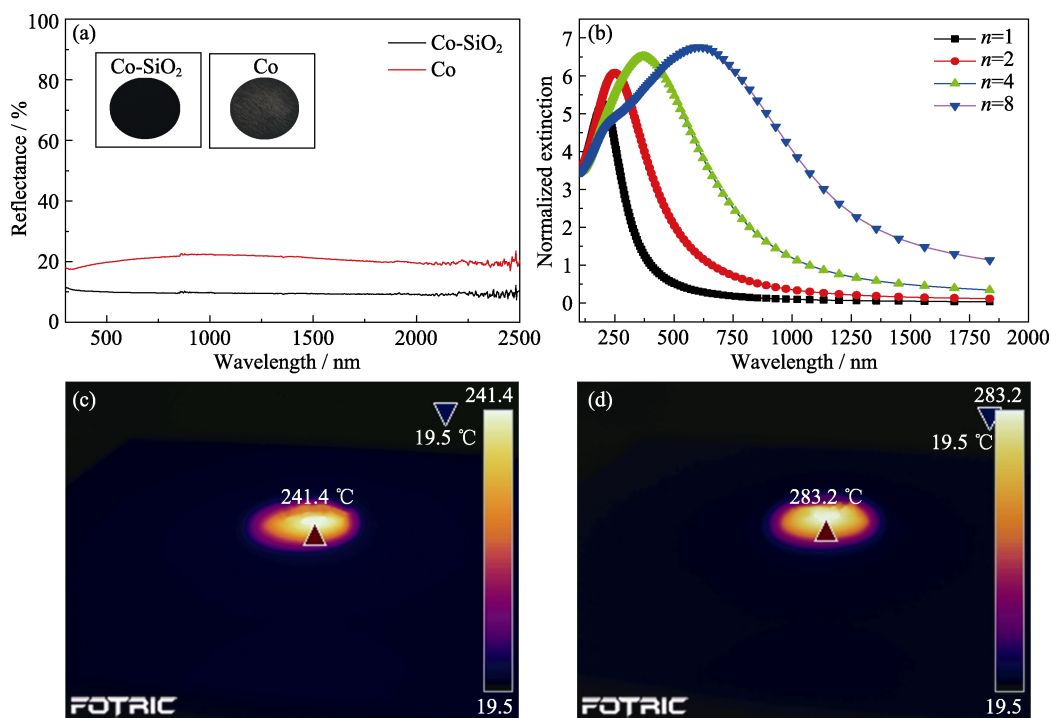


图 3 (a)Co-SiO<sub>2</sub> 和 Co 的漫反射光谱, 插图为 Co-SiO<sub>2</sub> 和 Co 催化剂的实物图; (b)不同 Co 颗粒堆积的归一化消光系数模拟图; 红外相机观测的 (c)Co 催化剂与(d)Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的表面平均温度  
Fig. 3 (a) Diffuse reflectance spectra of Co-SiO<sub>2</sub> and Co (insets showing photographs of two catalysts), (b) dependence of calculated normalized extinction cross-section of Co nanostructures on the number of Co nanoparticles ( $n$ ) in the chain, and surface temperature of (c) Co catalyst and (d) Co-SiO<sub>2</sub> catalyst

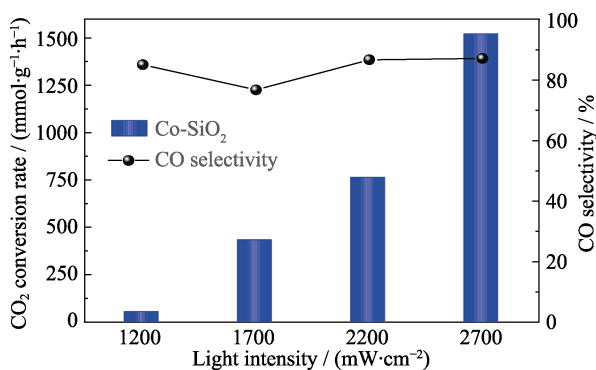


图 4 催化剂在不同光强下的催化活性和 CO 选择性图  
Fig. 4 Catalytic activity and CO selectivity of Co-SiO<sub>2</sub> under different light intensities

表 1 不同催化剂在光热二氧化碳加氢反应中的 CO<sub>2</sub> 转化率  
Table 1 CO<sub>2</sub> conversion efficiencies of different catalysts in photothermal hydrogenation of carbon dioxide

Sample	Metal mass per unit area / (mg·cm <sup>-2</sup> )	Size of Co/nm	CO <sub>2</sub> conversion / %	CO selectivity / %
Co-SiO <sub>2</sub> -1	0.41	27	11.9	61.0
Co-SiO <sub>2</sub> -2	0.86	27	17.6	34.9
Co-SiO <sub>2</sub> -3	1.40	27	26.2	29.7
Co-SiO <sub>2</sub> -4	1.70	27	24.8	27.2
Co-PS@SiO <sub>2</sub>	0.32	25	0.9	70.4

大, 各光强下催化剂的 CO 选择性差别不大。在 2700 mW·cm<sup>-2</sup> 的光强下, 催化剂的催化活性达到 1522 mmol·g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, CO 选择性为 87%。得益于 Co 等离子体超结构带来的强光吸收能力, Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂表现出良好的光热催化二氧化碳转化性能。

为了解决阵列基光热催化剂存在的单位照射面积催化金属质量过低的问题, 实验将光强固定在 2000 mW·cm<sup>-2</sup>, 通过改变粉体催化剂用量, 调节单位光照面积下的催化剂质量优化 CO<sub>2</sub> 转化率。在相同面积的玻纤滤纸上, 负载不同质量的 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂, 得到单位面积上钴的负载量为 0.41、0.86、1.4 和 1.7 mg·cm<sup>-2</sup> 的催化剂, 分别记作 Co-SiO<sub>2</sub>-1, Co-SiO<sub>2</sub>-2, Co-SiO<sub>2</sub>-3 和 Co-SiO<sub>2</sub>-4。如表 1 所示, 在一定范围内随着单位面积有效金属质量的增加, CO<sub>2</sub> 转化率逐渐提高, 分别为 11.9%、17.6%、26.2% 和 24.8%。与钴纳米针阵列催化剂 Co-PS@SiO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 转化率(0.9%)相比, Co-SiO<sub>2</sub>-3 的 CO<sub>2</sub> 转化率提高近 30 倍。然而, 当 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂中的钴负载量达到 1.4 mg·cm<sup>-2</sup> 后, 二氧化碳转化率并不会因催化剂添加量增加而继续提高, 说明单位面积的催化剂用量已达到最优值。从表 1 还可看出, Co-SiO<sub>2</sub>-1, Co-SiO<sub>2</sub>-2, Co-SiO<sub>2</sub>-3 和 Co-SiO<sub>2</sub>-4 的 CO 的选择性逐渐降低。这是因为在催化过程中, 随着催化剂用

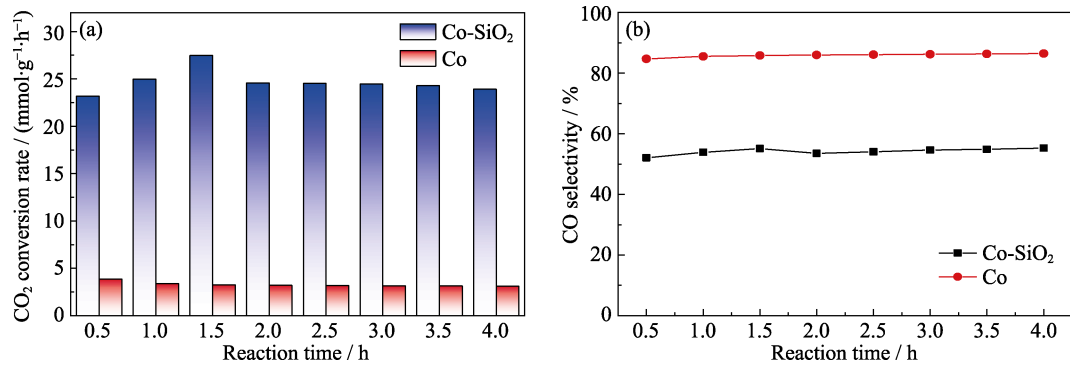


图 5 Co-SiO<sub>2</sub> 和 Co 在 300 °C 连续工作 4 h 内的热催化二氧化碳加氢稳定性比较

Fig. 5 Stability of Co-SiO<sub>2</sub> and Co in thermocatalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation at 300 °C

(a) CO<sub>2</sub> conversion rate; (b) CO selectivity

量增加, 产物 CO 还会进一步加氢生成 CH<sub>4</sub>。实验通过调节单位面积上 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的用量成功优化了 CO<sub>2</sub> 转化率, 同时也解决了阵列基光热催化剂二氧化碳转化率低的问题。

催化剂的热稳定性也是衡量催化剂实用化的重要指标。由于固定相反应器无法提供外加热源, 在自制流动相反应器中研究 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的热稳定性, 原料气体总流量为 10 mL·min<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 1 : 3)。在 300 °C 下, 4 h 的连续热催化测试结果如图 5(a, b) 所示, CO 和 CH<sub>4</sub> 的产率基本不变, 活性仍保持在 23.9 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。而 Co 催化剂由于粒径较大(37.8 nm), 催化活性不如 Co-SiO<sub>2</sub>(粒径为 27 nm)。Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的 CO 选择性更低, 主要是因为 Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂表面存在 SiO<sub>2</sub>, 使得表面产生的 CO 难以脱附进一步加氢生成 CH<sub>4</sub>, 造成 Co-SiO<sub>2</sub> 的 CO 选择性更低<sup>[40]</sup>。在催化稳定性测试的 4 h 中, Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化速率没有明显下降, 测试后样品的 TEM 照片显示纳米钴颗粒的尺寸没有显著变化(图 6)。而没有二氧化硅保护的 Co 催化剂在相同测试条件下, 其活性下降了 19% (从最初的 3.86 mmol·g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 下降到 3.12 mmol·g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), 表明该样品的稳定性较差(图 5(a)), 这也表明二氧化

硅对催化剂的稳定性起着重要作用。因此, MOFs 衍生物热解法制备的催化剂不仅具有较高的 CO<sub>2</sub> 转化率, 还展现出良好的稳定性, 为催化剂的实际应用奠定了基础。

### 3 结论

本工作从阵列结构单位面积活性金属负载量过低的问题出发, 利用 SiO<sub>2</sub> 保护的 MOFs 热解法, 构建了 Co-SiO<sub>2</sub> 等离子体超结构粉体催化剂。在等离子杂化效应作用下, Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂具有极佳的光吸收能力, 在全太阳光谱可以达到 90% 的光吸收率。该催化剂的活性随着光强的增加而增大, 在 2700 mW·cm<sup>-2</sup> 的光强下, Co-SiO<sub>2</sub> 催化剂的光热二氧化碳转化速率可达 1522 mmol·g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。相比阵列基等离子超结构, 该粉体结构的单位面积上金属钴有效负载量从 0.32 mg/cm<sup>2</sup> 提高到 1.4 mg/cm<sup>2</sup>, 催化活性和稳定性也大大增强, 在相同催化条件下, 二氧化碳转化率从 0.9% 提高到 26.2%。本课题开发了简便的等离子体超结构的合成方法, 证实构筑等离子体超结构可以大幅提高光吸收能力, 揭示了单位面积上金属负载量对于 CO<sub>2</sub> 转化率的重要影响。

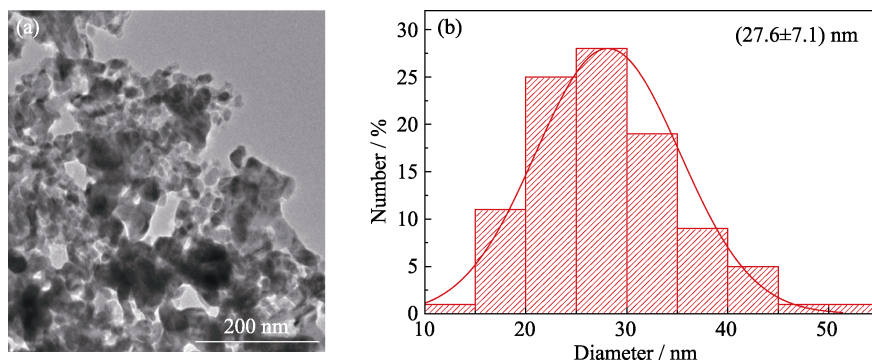


图 6 催化测试后的 Co-SiO<sub>2</sub> 的(a)TEM 照片及其(b)粒径统计

Fig. 6 (a) TEM image and (b) particle size distribution of spent Co-SiO<sub>2</sub>

这些研究结果将为构筑高效、稳定的等离子体超结构催化剂提供新思路。

### 参考文献:

- [1] WANG W, WANG S, MA X, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(7): 3703–3727.
- [2] GAO W, LIANG S, WANG R, *et al.* Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(23): 8584–8686.
- [3] CHEN G, WATERHOUSE GIN, SHI R, *et al.* From solar energy to fuels: recent advances in light-driven C<sub>1</sub> chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(49): 17528–17551.
- [4] HAN B, OU X, DENG Z, *et al.* Nickel metal-organic framework monolayers for photoreduction of diluted CO<sub>2</sub>: metal-node-dependent activity and selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(51): 16811–16815.
- [5] WANG S, TOUNTAS A A, PAN W, *et al.* CO<sub>2</sub> footprint of thermal versus photothermal CO<sub>2</sub> catalysis. *Small*, 2021, **17**: 2007025.
- [6] RA E C, KIM K Y, KIM E H, *et al.* Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: recent key developments and perspectives. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(19): 11318–11345.
- [7] KONG T, JIANG Y, XIONG Y. Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion: what can we learn from conventional CO<sub>x</sub> hydrogenation? *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(18): 6579–6591.
- [8] MENG X, WANG T, LIU L, *et al.* Photothermal conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> with H<sub>2</sub> over group VIII nanocatalysts: an alternative approach for solar fuel production. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(43): 11478–11482.
- [9] NING S, XU H, QI Y, *et al.* Microstructure induced thermodynamic and kinetic modulation to enhance CO<sub>2</sub> photothermal reduction: a case of atomic-scale dispersed Co–N species anchored Co@C hybrid. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(8): 4726–4736.
- [10] YU F, WANG C H, LI Y Y, *et al.* Enhanced solar photothermal catalysis over solution plasma activated TiO<sub>2</sub>. *Advanced Science*, 2020, **7**(16): 2000204.
- [11] LI Z, LIU J, SHI R, *et al.* Fe-based catalysts for the direct photohydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added hydrocarbons. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(12): 2002783.
- [12] WANG Y S, ZHAO Y F, LIU J J, *et al.* Manganese oxide modified nickel catalysts for photothermal CO hydrogenation to light olefins. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(5): 1902860.
- [13] ZHOU S Q, SHANG L, ZHAO Y X, *et al.* Pd single-atom catalysts on nitrogen-doped graphene for the highly selective photothermal hydrogenation of acetylene to ethylene. *Advanced Materials*, 2019, **31**(18): 1900509.
- [14] CHEN G, GAO R, ZHAO Y, *et al.* Alumina-supported CoFe alloy catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons. *Advanced Materials*, 2018, **30**(3): 1704663.
- [15] WU S, LI Y, ZHANG Q, *et al.* High light-to-fuel efficiency and CO<sub>2</sub> reduction rates achieved on a unique nanocomposite of Co/Co doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets with UV-Vis-IR irradiation. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(8): 2581–2590.
- [16] GHOUSSOUB M, XIA M, DUCHESNE P N, *et al.* Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO<sub>2</sub> catalysis. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(4): 1122–1142.
- [17] WANG Z J, SONG H, LIU H, *et al.* Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: status and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(21): 8016–8035.
- [18] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, *et al.* Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(3): 2173–2210.
- [19] ZHANG F, LI Y H, QI M Y, *et al.* Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials. *Chem Catalysis*, 2021, **1**(2): 272–297.
- [20] LIU H, SHI L, ZHANG Q, *et al.* Photothermal catalysts for hydrogenation reactions. *Chemical Communications*, 2021, **57**(11): 1279–1294.
- [21] LUO S, REN X, LIN H, *et al.* Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects. *Chemical Science*, 2021, **12**(16): 5701–5719.
- [22] JIA J, WANG H, LU Z, *et al.* Photothermal catalyst engineering: hydrogenation of gaseous CO<sub>2</sub> with high activity and tailored selectivity. *Advanced Science*, 2017, **4**(10): 1700252.
- [23] KONG N, HAN B, LI Z, *et al.* Ruthenium nanoparticles supported on Mg(OH)<sub>2</sub> microflowers as catalysts for photothermal carbon dioxide hydrogenation. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(3): 3028–3033.
- [24] DONG C, LIAN C, HU S, *et al.* Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over platinum nanoparticles. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 1252.
- [25] WU Z, LI C, LI Z, *et al.* Niobium and titanium carbides (MXenes) as superior photothermal supports for CO<sub>2</sub> photocatalysis. *ACS Nano*, 2021, **15**(3): 5696–5705.
- [26] SHEN J, WU Z, LI C, *et al.* Emerging applications of MXene materials in CO<sub>2</sub> photocatalysis. *FlatChem*, 2021, **28**: 100252.
- [27] DENG B, SONG H, PENG K, *et al.* Metal-organic framework-derived Ga-Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst for highly efficient photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **298**: 120519.
- [28] NGUYEN N T, YAN T, WANG L, *et al.* Plasmonic titanium nitride facilitates indium oxide CO<sub>2</sub> photocatalysis. *Small*, 2020, **16**(49): 2005754.
- [29] XU Y F, DUCHESNE P N, WANG L, *et al.* High-performance light-driven heterogeneous CO<sub>2</sub> catalysis with near-unity selectivity on metal phosphides. *Nature Communications*, 2020, **11**: 5149.
- [30] XIE B, WONG R J, TAN T H, *et al.* Synergistic ultraviolet and visible light photo-activation enables intensified low-temperature methanol synthesis over copper/zinc oxide/alumina. *Nature Communications*, 2020, **11**: 1615.
- [31] O'BRIEN P G, SANDHEL A, WOOD T E, *et al.* Photomethanation of gaseous CO<sub>2</sub> over Ru/silicon nanowire catalysts with visible and near-infrared photons. *Advanced Science*, 2014, **1**(1): 1400001.
- [32] FANG Y, LV K, LI Z, *et al.* Solution-liquid-solid growth and catalytic applications of silica nanorod arrays. *Advanced Science*, 2020, **7**(13): 2000310.
- [33] HOCH L B, O'BRIEN P G, JELLE A, *et al.* Nanostructured indium oxide coated silicon nanowire arrays: a hybrid photothermal/photochemical approach to solar fuels. *ACS Nano*, 2016, **10**(9): 9017–9025.
- [34] LOU D, XU A B, FANG Y, *et al.* Cobalt-sputtered anodic aluminum oxide membrane for efficient photothermal CO<sub>2</sub> hydrogenation. *ChemNanoMat*, 2021, DOI: 10.1002/cnma.202100162.
- [35] ZHANG D, LV K, LI C, *et al.* All-earth-abundant photothermal silicon platform for CO<sub>2</sub> catalysis with nearly 100% sunlight harvesting ability. *Solar RRL*, 2020, **5**(2): 2000387.
- [36] JELLE A A, GHUMAN K K, O'BRIEN P G, *et al.* Highly efficient ambient temperature CO<sub>2</sub> photomethanation catalyzed by nanostructured RuO<sub>2</sub> on silicon photonic crystal support. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(9): 1702277.
- [37] O'BRIEN P G, GHUMAN K K, JELLE A A, *et al.* Enhanced photothermal reduction of gaseous CO<sub>2</sub> over silicon photonic crystal supported ruthenium at ambient temperature. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(12): 3443–3451.
- [38] FENG K, WANG S, ZHANG D, *et al.* Cobalt plasmonic superstructures enable almost 100% broadband photon efficient CO<sub>2</sub> photocatalysis. *Advanced Materials*, 2020, **32**(24): 2000014.
- [39] WANG M, LIU J, GUO C, *et al.* Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: the role of the morphology effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(11): 4768–4775.
- [40] WANG L, GUAN E, WANG Y, *et al.* Silica accelerates the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on cobalt catalysts. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 1033.