Ag/N-TiO₂/SBA-15 光催化剂的制备及其可见光催化还原 CO₂

高梦语^{a,b} 姜东^{*,a} 孙德魁^a 侯博^a 李德宝^a

(^a 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

(^b 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 以钛酸四正丁酯(TB), 羧基改性的 SBA-15 (COOH/SBA-15), 尿素和 AgNO₃ 为原料, 利用溶剂热及焙烧处理制得 Ag/N-TiO₂/SBA-15 催化剂. 采用 X 射线衍射(XRD), 低温 N₂ 吸脱附, X 射线光电子能谱(XPS), 紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS), 荧光(PL)光谱, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)和元素分析(EA)等表征. 结果显示: Ag/N-TiO₂/SBA-15 样品具有介孔结构, TiO₂ 以单一的锐钛矿晶型均匀的分散在载体表面, Ag 以单质形态沉积在 TiO₂ 表面, N 则掺入到 TiO₂ 晶格中, 并以取代 N(O-Ti-N)和间隙 N(Ti-O-N)两种方式共存. Ag/N-TiO₂/SBA-15 催化剂中单质 Ag 既可以捕获光生电子提高量子效率, 又促进了 TiO₂ 对可见光的吸收. N 掺杂拓宽了 TiO₂ 吸收光谱的吸收范围, 并且适量的 N 掺杂有助于光生电荷的分离, 提高了光催化效率. 以光催化还原 CO₂ 为探针反应, 考察了催化剂在可见光下的催化活性. 结果表明: Ag/N-TiO₂/SBA-15 系列催化剂均表现出了可见光催化还原 CO₂ 性能, 发现当 Ag 的质量分数为 2%, N 与 Ti 的物质的量比为 3 时, 催化剂光催化活性最佳, 产物甲醇产量高达 45.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹.

关键词 TiO₂; 羧基改性 SBA-15; Ag 沉积; N 掺杂; 可见光; 光催化还原 CO₂

Synthesis of Ag/N-TiO₂/SBA-15 Photocatalysts and Photocatalytic Reduction of CO₂ under Visible Light Irradiation

Gao, Mengyu^{a,b} Jiang, Dong^{*,a} Sun, Dekui^a Hou, Bo^a Li, Debao^a

(^a State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Silver-loaded together with nitrogen-doped highly dispersed TiO₂/SBA-15 mesoporous catalysts were successfully synthesized through solvothermal treatment and calcination method by using titanium *n*-butoxide (TB), carboxylate-modified SBA-15 (COOH/SBA-15), urea and silver nitrate as raw materials. The detailed preparation procedure was as follows: 1.0 g COOH/SBA-15 powder was dispersed in solution containing 0.82 mL titanium *n*-butoxide (TB) and 20.0 mL acetic ether. The mixture was stirred for 30 min at room temperature, then 0.031 g AgNO₃ was added into the solution by further stirring for 30 min and a certain amount of urea was added. After being stirred continuously for 3 h, the resultant solution was transferred into a teflon-lined stainless autoclave and solvothermally treated at 220 °C for 12 h. After naturally cooling to room temperature, the resultant product was washed three times with absolute ethanol and then dried under vacuum at 80 °C for 12 h. Finally the solids were calcined in air at 550 °C for 4 h at a heating rate of 1.5 °C/min. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectrum (XPS), transmission electron microscopy (TEM), UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), photoluminescence spectra (PL), inductively coupled plasma atomic emission spectrum (ICP) and elemental analysis (EA). It was revealed that the highly dispersed samples consist of anatase crystalline phase were mesoporous structure. The anatase phase was retained without phase change after silver loading and nitrogen doping. Silver was deposited on the surface of catalysts in the form of metallic silver and served as an effective electron trapper which could prevent the fast recombination of the photo-generated electrons and holes, at the same time, visible light absorption of samples were enhanced by silver nanoparticle based on its surface plasmon resonance effect. Nitrogen was doped into TiO₂ matrix in the form of both interstitial nitrogen and substitutional nitrogen, nitrogen dopants might be presented in the chemical environment of Ti-O-N and O-Ti-N. On one hand, nitrogen doping could extend the adsorption of catalysts to the visible light region ($\lambda > 400$ nm); on the other hand, appropriate amount of nitrogen doping could inhibit the recombination of the photo-generated charge carriers and increase the efficiency of the photocurrent carriers. The high photocatalytic performance could be attributed to the synergistic effect of nitrogen doping and the loaded silver nanoparticles over TiO₂. The nitrogen doping concentration had an optimal value. When the loading amount of Ag was 2 wt% and the theoretical mole ratio of nitrogen to Ti was 3, the photocatalyst had the highest photocatalytic activity. The methanol yield was 45.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹.

Keywords titanium dioxide; carboxyl-modified SBA-15; Ag loading; N doping; visible light; photocatalytic reduction of

* E-mail: jdred@sxicc.ac.cn

Received July 17, 2014; published September 24, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21003150), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 2011011006-2) and Independent Research Foundation of the State Key Laboratory of Coal Conversion (No. 2011BWZ011).

项目受国家自然科学基金(No. 21003150)、山西省自然科学基金(No. 2011011006-2)和煤转化国家重点实验室自主研究项目(No. 2011BWZ011)资助.

1 引言

CO₂ 是造成温室效应的主要气体之一^[1], 如何减少 CO₂ 的排放, 从根源上将其控制与利用, 已经引起了全世界科学家们的关注^[2]. 目前 CO₂ 的减排技术主要包括^[3]: (1) CO₂ 的收集与封存; (2) CO₂ 的化学转化与利用; 尽管上述技术能降低 CO₂ 的排放, 然而实际应用中会存在一些问题. 如: 将 CO₂ 封存不但造成碳资源浪费, 同时 CO₂ 可能发生泄漏, 酸化海水, 影响海洋环境; 而且 CO₂ 是一种化学结构极为稳定且难以活化的化合物, 将其转化和利用需要苛刻的反应条件和高的能耗^[4]. 因此开发经济可行的 CO₂ 减排技术, 使 CO₂ 变废为宝, 对环境保护、社会可持续发展具有重大而深远的意义^[2]. 1979 年, Inoue 等^[5]首次将光催化技术应用于 CO₂ 的还原, 开辟了光催化还原 CO₂ 技术的先河. 光催化技术具有反应条件温和、能耗低、环保无污染等优点^[6], 因此, 光催化技术在 CO₂ 治理方面有着潜在的应用价值和良好的开发前景. 目前, 报道中应用于光催化还原 CO₂ 的催化剂主要有 BiVO₄^[7], Bi₂S₃^[8], Ga₂O₃^[9], ZnO^[10]和 TiO₂^[11]等. 在众多催化剂中由于 TiO₂ 具有安全无毒、高活性、耐化学和光腐蚀、成本低等优点^[2,3], 其有望应用于光催化还原 CO₂ 来缓解温室效应.

然而, 现有的 TiO₂ 基催化剂在还原 CO₂ 过程中仍存在问题, 如: (1) TiO₂ 颗粒自身容易团聚分散性差, 暴露在表面的活性位点少^[3], 比表面积小, 不能吸附更多的反应物^[11], 反应活性比较低. (2) 未改性的 TiO₂ 在光照条件下产生的空穴和电子很容易复合, 导致量子效率低^[12,13]影响其光催化活性. (3) TiO₂ 的禁带宽度大, 在可见光区域没有吸收, 大多数 TiO₂ 基光催化体系都是在紫外光照射下进行还原 CO₂^[14~16], 极大地限制了 TiO₂ 的实际应用. 研究者们将 TiO₂ 负载到高岭土上^[16], 碳纳米管上^[17], 介孔 SBA-15^[11]上可以制备出高度分散, 高比表面积的催化剂, 从而提高了光催化还原 CO₂ 的效率. 众多文献报道, 选用费米能级低于 TiO₂ 的金属对其进行改性, 能够提高 TiO₂ 光催化活性^[13], 这是因为适量沉积的金属可以捕获光生电子, 抑制电子和空穴的复合, 提高量子效率^[18]. 目前, Pt, Ru, Pd, Au 和 Ag 等贵金属改性的 TiO₂ 已广泛应用于光催化还原 CO₂ 研究中^[18,19]. 研究表明, N^[20], I^[21], C^[22], S^[23]和 B^[24]等非金属的掺杂可以降低 TiO₂ 的禁带宽度, 提高 TiO₂ 的可见光催化活性.

为解决 TiO₂ 光催化剂在还原 CO₂ 过程中存在的上述问题, 本论文致力于制备出高分散度、高量子效率、能够吸收可见光的 TiO₂ 催化剂, 研究其可见光催化还原 CO₂ 的性能. 课题组早期利用羧基化的 SBA-15 (COOH/SBA-15) 作为载体成功制备出了高分散的 TiO₂/SBA-15 光催化剂^[3], 本实验在此基础上对

TiO₂/SBA-15 进行金属-非金属改性. 在众多贵金属中由于 Ag 成本较低, 改性相对毒性较小, 是很好的光生电子捕获剂^[19]. 非金属中, 由于 N 掺杂效果好, 不同方法制备的 N 掺杂催化剂都实现了 TiO₂ 可见光响应^[20], 引起了人们的极大关注. 因此, 本文采用溶剂热合成法制备 Ag、N 共改性的 Ag/N-TiO₂/SBA-15 催化剂, 并以光催化还原 CO₂ 制甲醇为探针反应, 考察其在可见光照下的光催化性能.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶型与形貌

对所做样品(TS, ATS, NATS2, NATS3, NATS4)进行 XRD 检测, 结果如图 1 所示. 所有样品的 XRD 衍射峰与锐钛矿 TiO₂ 标准谱图能够完全对应, 在 2 θ 为 25.3°, 38.1°, 48.1°, 53.9°, 55.6°位置的五个衍射峰分别对应于锐钛矿 TiO₂ 的(101), (004), (200), (105), (211)晶面(JCDPS 卡片 21-1272)^[11]. 介孔材料 SBA-15 中的 SiO₂ 产生了图中 20°~30°之间的大包峰^[11]. 此外, 在图中没有检测到 Ag 的衍射峰, 这可能是由于 Ag 在 TiO₂ 表面高度分散或 Ag 的含量过低所致^[18]. 综上所述, 表明 Ag 和 N 的改性对 TiO₂ 晶型没有影响, 仍是锐钛矿晶型. Ti 和 Ag 含量固定条件下, 从图中可以看出, 随着 N 掺杂量的增加, TiO₂ 衍射峰逐渐变宽, 强度逐渐减弱, 说明 N 的掺杂抑制了 TiO₂ 晶粒的长大^[20], 有利于晶粒的高度分散, 进而暴露更多的反应活性位点^[3], 这对提高光催化活性有着重要的意义.

图 1 样品 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of catalysts

催化剂 NATS3 和 NATS-3 的 TEM 照片如图 2 所示. 从图 2a 中可以看出 NATS3 样品保持了比较规则的介孔结构, 这说明 TiO₂ 颗粒的形成没有破坏载体的介孔有序孔道结构, 而且 TiO₂ 颗粒较均匀的分散在载体表面^[25]. 相比于 NATS3, NATS-3 样品(图 2b)中 TiO₂ 分散极不均匀, 团聚比较严重. NATS3 之所以分布比较均匀,

这是由于在溶剂热处理过程中羧基官能化的 SBA-15 表面大量高度分散的羧基锚定了钛源, 使形成的 TiO_2 纳米颗粒也高度分散于 SBA-15 表面^[3,25]. TiO_2 的高度分散有助于提高催化剂比表面积, 吸附更多的反应物, 提高催化剂的反应活性^[11].

图2 (a) NATS3 和(b) NATS-3 样品透射电镜照片
Figure 2 TEM images of (a) NATS3 and (b) NATS-3 photocatalysts

2.2 催化剂的比表面与孔结构

为了研究 Ag, N 改性对催化剂比表面和孔结构的影响, 对样品进行了 N_2 吸脱附测试, 从图 3a 中可知 COOH/SBA-15, TS, ATS 和 NATSx 所有样品均呈现出了介孔典型的 IV 型吸附等温线^[25], 说明对 SBA-15 进行羧基改性, 负载 TiO_2 , 引入 Ag 和 N, 没有破坏载体的介孔结构, 这与 TEM 的结果是相一致的. 图 3a 中 COOH/SBA-15 回滞环不是很完整, 可能是因为在制备羧基官能化的 SBA-15 载体过程中(2-氰乙基)三乙氧基硅烷(CETES)和正硅酸乙酯(TEOS)在酸催化下水解-缩聚速率不一致, 以至于部分介孔结构未能够完美构建^[3]. 然而当负载 TiO_2 , 引入 Ag、N 后, 样品的回滞环进一步闭合呈狭缝状, 表明在 SBA-15 孔道内有 TiO_2 形成^[25]. 样品的物理参数列于表 1 中, 从表 1 中可以看出所有样品均具有较大的比表面积, 相比于 TS 催化剂, 引入 Ag、N 后样品的比表面积略有降低, 而比表面积并不是影响催化剂活性的唯一因素. 从图 3b 孔分布曲线中可以看出载体 COOH/SBA-15, TS, ATS 和 NATSx 催化剂均呈现单一的孔分布, 平均孔尺寸分别为 5.0 nm, 4.3 nm, 3.6 nm 和 3.5 nm, TS 与 COOH/SBA-15 相比孔径变小是因为在 SBA-15 孔道内有 TiO_2 形成, 占据了一部分的孔体积, 而 ATS 和 NATSx 催化剂孔尺寸进一步减小可能是因为已形成的颗粒上沉积了 Ag, 导致催化剂孔径在所有样品中最小^[25].

图3 样品(a) N_2 吸/脱附曲线和(b)孔分布曲线
Figure 3 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms and (b) BJH pore size distributions patterns of samples

表1 样品的物理特性

Table 1 Physical properties of the obtained samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/ nm
COOH/SBA-15	475.2	0.50	5.0
TS	451.8	0.47	4.3
ATS	419.2	0.35	3.6
NATS2	377.9	0.39	3.5
NATS3	387.5	0.38	3.5
NATS4	410.0	0.38	3.5

2.3 催化剂 XPS 分析

为了考察 Ag, N 在 TiO_2 晶格中的化学态, 对催化剂进行了 XPS 分析. 图 4 为样品 Ti 2p, N 1s 和 Ag 3d 的高分辨 XPS 谱图. 从 Ti 2p 谱图中可以看出, TS, ATS, NATS3 样品测得的 Ti 2p 均由两个峰组成, 为比较标准的对称形, 分别对应于 Ti 2p_{3/2}, Ti 2p_{1/2} 电子结合能^[26]. TS 和 ATS 中的 Ti 2p_{3/2}, 2p_{1/2} 的结合能分别为 459.3, 465.0 eV, 表明 Ti 是以 Ti^{4+} 形式存在^[27], 掺入 N 之后 Ti 2p 的结合能降低, 变为 459.0, 464.7 eV, 说明 N 原子已

经掺入到 TiO_2 晶格中, 由于 N 的电负性比 O 小, 电子从 N 转移到 Ti, 从而增大了 Ti 周围的电荷密度, 降低了结合能^[23,28]. N 1s 的 XPS 图中, 在结合能 394~404 eV 之间出现了一个宽峰, 拟合之后为 399.0 和 401.1 eV 两个峰. 结合能 399.0 eV 的峰表明 N 原子处于 O—Ti—N 环境中^[18,29,30], 401.1 eV 处的峰对应于 Ti—O—N 键中的 N^[18,31], N 是以间隙形式存在. 因此, 通过对 N 1s 的 XPS 分析, 可以确定尿素中的 N 原子已经成功取代了 TiO_2 晶格中的部分 O 原子, 这一结果与 Ti 2p 谱图一致. 根据密度泛函理论(DFT)计算, N 的掺杂导致形成氧空位所需能量减小, 从而推断 N 掺杂过程伴随有氧空位的形成^[32]. 研究发现, 当 TiO_2 光催化剂表面存在缺陷时, 可以增加 CO_2 在催化剂表面的吸附, 提高 CO_2 转化效率^[33]. 从 Ag 3d 图中可以看到 NATS3 催化剂中 Ag 3d5/2, Ag 3d3/2 的结合能分别为 368.3, 374.3 eV, 二者结合能相差 6.0 eV, 这是金属态 Ag 的特征峰^[13]. 在制备过程中, AgNO_3 作为反应原料吸附在 TiO_2 表面, 经过高温焙烧, AgNO_3 通过热解形成了单质 Ag ($\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$), 由于 Ag^+ 半径(0.126 nm)大于 Ti^{4+} (0.068 nm), 银很难进入 TiO_2 晶格, 因此 Ag 主要以单质形态沉积在 TiO_2 表面^[13,34,35], 捕获光生电子, 促进电子和空穴的分离.

2.4 催化剂的 UV-vis 光谱

图 5 为样品的 UV-vis 漫反射吸收光谱. 从图 5 中可以看出, TS 催化剂在可见光区域几乎没有吸收, 负载 Ag 之后催化剂的可见光吸收增强, 可能是因为沉积在 TiO_2 表面的 Ag 纳米颗粒通过表面等离子共振作用拓宽了可见光的吸收^[13]. 催化剂掺入 N 之后在可见光区域($\lambda > 400$ nm)的吸光性能明显增加, 且吸收强度随着 N 掺杂量的增多而增强, 吸收边界也不断红移. 由直线外推法可知 TS, ATS, NATS2, NATS3, NATS4 带边波长分别为 385, 402, 408, 410, 419 nm. 根据公式 $\lambda_g = 1240/E_g$ 可计算出催化剂的禁带宽度^[1], 式中 λ_g 为带边波长(nm), E_g 为禁带宽度(eV), 得出的禁带宽度见表 2, 可以看出催化剂经过 N 改性处理后禁带宽度明显下降. 这可能是因为掺入 N 之后, 在 TiO_2 的 O2p 价带顶形成 N2p 的孤立能态, 该能态上的电子可以被激发到 TiO_2 的导带, 使得长波光也能被吸收^[36,37].

2.5 催化剂的荧光光谱

荧光光谱可以反映光生电子和空穴的分离与复合行为, 被广泛应用于研究半导体中载流子的复合迁移效率^[28]. 图 6 为样品荧光光谱, 由 TS 和 ATS 两条曲线可知, Ag 的引入降低了荧光光谱强度, 有效抑制了光生电子和空穴的复合. 在 N 掺杂量较低时, 样品的荧光强度随着 N 掺杂而减弱; 当 N/Ti 理论物质的量比大于 3 时, 荧光强度反而增强, 说明适量 N 的掺杂有助于光生电荷

图 4 样品 XPS 谱图: (a) Ti 2p, (b) N 1s, (c) Ag 3d

Figure 4 High resolution XPS spectra of samples. (a) Ti 2p, (b) N 1s, (c) Ag 3d

的分离, 过量的 N 会成为光生电子和空穴对的复合中心, 致使载流子复合几率变大^[38]. NATS3 荧光强度最低, 量子效率最高, 理论上应具有最高的催化活性.

2.6 催化剂的元素含量分析

催化剂中 Ti, Ag, N 的含量分析结果见表 2. 由表中数据可知, 各催化剂中 Ti 和 Ag 的实际含量与理论值相符. N/Ti 理论物质的量比与元素分析结果和 XPS 计算结

图5 样品紫外-可见漫反射光谱

Figure 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of photocatalysts

表2 样品中各元素含量和禁带宽度

Table 2 Different elements percentage and energy band gaps of different samples

Sample	Ti ^a /%	Ag ^b /%	N/Ti (理论物质的量比)	N ^c /%	N ^d /%	禁带宽度/eV
TS	14.47	0	0	0	0	3.18
ATS	13.10	1.88	0	0	0	3.08
NATS2	13.35	1.78	2	0.46	0.57	3.03
NATS3	13.42	1.81	3	0.98	1.09	3.02
NATS4	13.24	1.77	4	1.49	1.21	2.96

^a Ti 和 ^b Ag 为利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测出的样品中 Ti、Ag 实际含量; ^c N 为利用元素分析法测出的样品体相中的 N 实际含量; ^d N 为 XPS 拟合计算得出的 N 实际含量。

图6 样品荧光光谱

Figure 6 Photoluminescence emission spectra of photocatalysts

果相对照,可以看出,理论掺 N 量与实际掺 N 量是不同的,实际 N 含量要远远低于理论值,这说明在催化剂制备的过程中,并不是所有的 N 源都能够成功掺入到 TiO₂ 中。从表中可知 NATS2, NATS3, NATS4 样品中 N 元素的含量逐渐增多。

2.7 催化剂可见光催化性能

图7为催化剂在可见光下催化还原 CO₂ 的甲醇产量图。在没有催化剂和可见光照条件下进行空白实验,均没有甲醇产生,说明在反应过程中,催化剂和光源是必不可少的条件。从图7中可以看出,TS 作为催化剂时没有检测到产物甲醇,表明未改性的纯 TiO₂ 基在可见光下没有活性^[18]。Ag 负载的催化剂在可见光照射下有产物,这与 UV-vis 结果一致,表明 Ag 粒子不仅可以捕获光生电子^[13],而且可以通过表面等离子体共振效应使得催化剂在可见光区有较强的吸收,提高了 TiO₂ 可见光催化活性。结果显示,当 N 与 Ti 的物质的量比为 3 时,光催化活性最强,还原产物甲醇量最多为 45.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹。在掺 N 量相同情况下,产量要高于纯 SBA-15 作为载体的催化剂 NATS-3,这可能是由于 NATS-3 团聚比较严重,导致比表面减小和光生电子-空穴对复合,影响了光催化效果,这一结果与 TEM 也是一致的。综合 TEM, XPS, 元素分析, UV-vis 漫反射吸收光谱和荧光光谱结果来看,适量的 N 掺杂不仅使催化剂在可见光区域有明显吸收,而且能够提高 TiO₂ 纳米粒子中光生载流子的分离效率。NATS3 样品在可见光区域有很强的吸收,金属 Ag 和 N 共同抑制了电子-空穴对的复合,量子效率最高,因此其光催化效率最好。

图7 样品可见光催化性能

Figure 7 The yield of methanol for different samples under visible light irradiation

3 反应机理探讨

光催化还原 CO₂ 反应机理如图8所示。沉积在催化剂表面的金属 Ag 通过表面等离子体共振效应促使可见光吸收,同时可以捕获光生电子,抑制光生电子和空穴的复合^[13]。在未引入 N 的情况下催化剂禁带宽度比较大,在可见光照射下不能被激发,如图 hv1 过程不能发生。引入 N 原子之后,在 TiO₂ 的 O2p 价带上方形成了局部中间带隙 N2p 能级,在可见光照射下,该掺杂能级上的电子可以被激发到 TiO₂ 的导带,发生 hv2 过程,有

可见光催化活性. 吸附在催化剂表面的 H_2O 分子与 h^+ 发生反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 H^+ , 而 e^- 则与吸附在催化剂表面的 CO_2 反应生成 $\cdot\text{C}$ 和 O_2 . $\cdot\text{C}$, H^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 进一步反应生成产物甲醇^[3].

图8 可见光催化还原 CO_2 反应机理示意图

Figure 8 The mechanism of photocatalytic reduction of CO_2 under visible light irradiation

4 结论

本实验利用羧基官能化 SBA-15 作为载体, 通过溶剂热合成法制备出了 Ag, N 共改性的 $\text{Ag}/\text{N}-\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂. 复合催化剂为单一的锐钛矿晶型, 具有良好的介孔结构, 活性组分在载体表面高度分散. 金属 Ag 沉积在 TiO_2 表面, 不仅通过表面等离子体共振效应拓宽了催化剂的可见光吸收, 而且能够捕获光生电子, 抑制了载流子复合. N 原子掺入到 TiO_2 晶格中, 促进了 TiO_2 对可见光的吸收, 适量的 N 掺杂可以提高光生载流子分离效率. 在可见光照射下, Ag 的质量分数为 2%, N 与 Ti 的物质的量比为 3 时, 光催化还原 CO_2 活性最佳.

5 实验部分

5.1 主要试剂

正硅酸乙酯 (TEOS), 乙酸乙酯, 硝酸银 (皆为分析纯, 北京化学试剂公司), (2-氰乙基)三乙氧基硅烷 (纯度 >97.0%, 简称 CETES, Alfa Aesar), 钛酸四正丁酯 (化学纯, 简称 TB, 国药集团化学试剂有限公司), 表面活性剂 P123 (EO20-PO70-EO20, 分子量为 5800, Aldrich), 尿素 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司).

5.2 $\text{Ag}/\text{N}-\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂的制备

$\text{COOH}/\text{SBA-15}$ 的合成方法参考本课题组之前的工作^[3]. $\text{Ag}/\text{N}-\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的合成过程如下: 以钛酸四正丁酯 (TB) 为钛源, 室温下, 将 1.0 g $\text{COOH}/\text{SBA-15}$ 和 0.82 mL TB 分散于 20 mL 乙酸乙酯中, 磁力搅拌 30 min 加入 0.031 g AgNO_3 ^[39] (Ag 的质量分数固定为 2%), 继续搅拌 30 min 加入一定量尿素, 搅拌 3 h 后转移至聚四氟乙烯自压釜中, 于 220 $^{\circ}\text{C}$ 下溶剂热处理 12 h, 所得到

的产物经无水乙醇洗涤三次后, 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h. 最后在空气中 550 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h, 研磨得到 $\text{Ag}/\text{N}-\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂, 样品命名为 NATS x (x 为 N 与 Ti 的物质的量比, $x=2, 3, 4$).

作为对比, 采用上述方法合成了 TS, ATS, NATS-3 样品. 其中, TS 代表纯 TiO_2 基的负载型催化剂 $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$; ATS 代表只引入 Ag 不掺杂 N 的催化剂 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$; 参照赵东元^[40]课题组的方法制备 SBA-15, 并以纯 SBA-15 作为载体合成 Ag, N 共改性的光催化剂用 NATS-3 表示.

5.3 催化剂的表征

X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国, Bruker AXS 公司) Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA; X 射线光电子能谱仪 (XPS, Axis Ultra Dld, 岛津集团 Kratos 公司) 单色化 Al 靶, 数据已经用 C 1s (284.8 eV) 校正; 物理吸附仪 (BET, Tristar-3000, 美国麦克公司), 样品首先在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空处理 12 h; 紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3150, 日本 Shimadzu 公司) 扫描范围 250~800 nm, 以标准 BaSO_4 作参比; 荧光光谱仪 (PL, F-7000, 日本日立公司) 激发波长 300 nm; 透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F, 日本电子公司); 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP, Thermo iCAP 6300, 美国赛默飞世尔公司); 元素分析仪 (EA, vario EL CUBE, 德国 Elementar).

5.4 催化剂活性评价

催化剂的活性通过在可见光照射下还原 CO_2 进行评价. 反应在间歇式微型高压可视反应釜 (WGHX-50 mL 西安太康生物科技有限公司) 中进行, 以 300 W 氙灯为可见光源 (北京泊菲莱科技有限公司), 配有 UVCUT400 滤光片去除 400 nm 以下光谱. 40 mg 催化剂分散于 40 mL 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 催化剂用量为 1.0 g/L, 为了排尽反应器内空气, 先通入 CO_2 洗气 3 次, 之后充入 CO_2 压力达到 1.5 MPa 关闭充气阀, 在避光条件下磁力搅拌 0.5 h, 使 CO_2 充分溶解, 然后开启氙灯, 调节电流强度进行光照实验. 5 h 之后停止光照, 将反应釜冷却到室温, 打开放气阀放出釜内气体到常压, 抽取 5 mL 液体离心, 取上层清液经气相色谱 (HXGC-950) 测定甲醇含量. 色谱检测条件如下: 柱温: 100 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 气化温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 0.6 μL . 为了对照, 分别在无催化剂和光源的条件下进行了空白实验.

References

- [1] Liu, Y. Q.; Xu, Y.; Li, Z. J.; Zhang, X. P.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 453. (刘亚琴, 徐耀, 李志杰, 张秀萍, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2006**, *64*, 453.)
- [2] Kočí, K.; Obalová, L.; Lacný, Z. *Chem. Pap.* **2008**, *62*, 1.
- [3] Wang, H. X.; Jiang, D.; Wu, D.; Li, D. B.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2412. (王会香, 姜东, 吴东, 李德宝, 孙予罕, 化学学报, **2012**, *70*, 2412.)

- [4] Metz, B.; Davidson, O.; Coninck, H. D.; Loos, M.; Meyer, L. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, UK, **2005**, p. 105.
- [5] Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. *Nature* **1979**, *277*, 637.
- [6] Liu, G.; Hoivik, N.; Wang, K.; Jakobsen, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 53.
- [7] Liu, Y. Y.; Huang, B. B.; Dai, Y.; Zhang, X. Y.; Qin, X. Y.; Jiang, M. H.; Whangbo, M. H. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 210.
- [8] Peter, L. M.; Wijayanthan, K. G. U.; Riley, D. J.; Waggett, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8378.
- [9] Park, H.; Choi, J. H.; Choi, K. M.; Lee, D. K.; Kang, J. K. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5304.
- [10] Wan, L. J.; Wang, X. Y.; Yan, S. C.; Yu, H.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 154.
- [11] Yang, H. C.; Lin, H. Y.; Chien, Y. S.; Wu, J. C. S.; Wu, H. H. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 381.
- [12] Tseng, I. H.; Chang, W. C.; Wu, J. C. S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *37*, 37.
- [13] Yu, C. L.; Wei, L. F.; Li, X.; Chen, J. C.; Fan, Q. Z.; Yu, J. C. *Mater. Sci. Eng., B* **2013**, *178*, 344.
- [14] Qin, S. Y.; Xin, F.; Liu, Y. D.; Yin, X. H.; Ma, W. J. *Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 257.
- [15] Wang, J. Y.; Ji, G. B.; Liu, Y. S.; Gondal, M. A.; Chang, X. F. *Catal. Commun.* **2014**, *46*, 17.
- [16] Kočí, K.; Matějka, V.; Kovář, P.; Lacný, Z.; Obalová, L. *Catal. Today* **2011**, *161*, 105.
- [17] Gui, M. M.; Chai, S. P.; Xu, B. Q.; Mohamed, A. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *122*, 183.
- [18] Liu, E. Z.; Kang, L. M.; Wu, F.; Sun, T.; Hu, X. Y.; Yang, Y. H.; Liu, H. C.; Fan, J. *Plasmonics* **2013**, *9*, 61.
- [19] Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Corma, A.; Garcia, H. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9217.
- [20] Cong, Y.; Zhang, J. L.; Chen, F.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6976.
- [21] Zhang, Q. Y.; Li, Y.; Ackerman, E. A.; Gajdardziska, J. M.; Li, H. L. *Appl. Catal., A* **2011**, *400*, 195.
- [22] Lin, Y. T.; Weng, C. H.; Lin, Y. H.; Shiesh, C. C.; Chen, F. Y. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *116*, 114.
- [23] Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 454.
- [24] Chen, D. M.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4110.
- [25] Zhang, S. C.; Jiang, D.; Tang, T.; Li, J. H.; Xu, Y.; Shen, W. L.; Xu, J.; Deng, F. *Catal. Today* **2010**, *158*, 329.
- [26] Wu, Y. M.; Xing, M. Y.; Tian, B. Z.; Zhang, J. L.; Chen, F. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 710.
- [27] Chen, X. B.; Burda, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15446.
- [28] Zhao, L.; Yu, J. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 84.
- [29] Sathish, M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P.; Gopinath, C. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6349.
- [30] Tian, B. Z.; Shao, Z. M.; Ma, Y. F.; Zhang, J. L.; Chen, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1290.
- [31] Qin, H. L.; Gu, G. B.; Liu, S. C. *R. Chimie* **2008**, *11*, 95.
- [32] Valentin, C. D.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Giamello, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11414.
- [33] Nishizawa, K.; Kodama, T.; Tabata, M.; Yoshida, T.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2771.
- [34] Chen, S. H.; Xu, Y.; Lv, B. L.; Wu, D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2933. (陈淑海, 徐耀, 吕宝亮, 吴东, 物理化学学报, **2011**, *27*, 2933.)
- [35] Rengaraj, S.; Li, X. Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 60.
- [36] Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483.
- [37] Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10617.
- [38] Zhang, X. R.; Lin, Y. H.; Zhang, J. F.; He, D. Q.; Wang, D. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2733. (张晓茹, 林艳红, 张健夫, 何冬青, 王德军, 物理化学学报, **2010**, *26*, 2733.)
- [39] Wang, H. X. *M.S. Thesis*, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, **2013**. (王会香, 硕士论文, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, **2013**.)
- [40] Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.

(Cheng, B.; Fan, Y.)