

基于锌锗二元氧化物的光热协同分解 CO₂ 研究

张旭寒^a 邓博文^a 范海东^b 黄文辉^a 张彦威^{*,a}

(^a 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室 杭州 310027)

(^b 浙江省能源集团有限公司 浙江省太阳能利用及节能技术重点实验室 杭州 310000)

摘要 本工作为 Ti 基光热协同材料研究, 使用溶液沉淀法制备了 ZnO/Zn₂GeO₄ 复合材料(Z/ZGO)应用于光热协同分解 CO₂. 使用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射技术(XRD)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段对材料的形貌、光响应以及氧空位对反应的影响进行研究. 锌锗二元氧化物复合材料综合两种半导体的优势, 形成异质结, 扩展了材料光谱响应范围, 提高了材料氧空位形成能力, 使得 CO 产率提高至单纯 ZnO 样品的 5.55 倍, 并具有一定的循环稳定性. 对扩展光热协同催化材料体系, 进一步深化光热协同反应机理以及提升反应产率具有一定的前瞻和指导作用.

关键词 CO₂ 分解; 氧空位; 光热协同反应; 异质结; Zn 基氧化物

Photo-thermochemical CO₂ Splitting Based on Zinc-germanium Binary Oxide

Zhang, Xuhan^a Deng, Bowen^a Fan, Haidong^b Huang, Wenhui^a Zhang, Yanwei^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(^b Key Laboratory of Solar Energy Utilization & Energy Saving Technology of Zhejiang Province, Zhejiang Provincial Energy Group Co Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract Using solar energy to split CO₂ can realize the conversion and storage of solar energy at the same time, and alleviate the carbon emissions caused by the transitional use of fossil energy. Solar energy based photo-thermochemical reaction is a promising method for the CO₂ splitting. To further study the photo-thermochemical reaction mechanism and explore the non-titanium-based catalytic materials, the ZnO/Zn₂GeO₄ composite material (Z/ZGO) was prepared by solution precipitation method and used for photo-thermochemical CO₂ splitting. Composite semiconductor combined the advantages of the two components which made CO production reach 5.55 times that of pure ZnO. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to illustrate the crystal structure and chemical composition of the samples. The XRD pattern found that the samples crystallized well, and no obvious crystal form changes occurred after the reaction. Using SEM to observe the samples before and after the reaction, the particle size did not increase significantly and no obvious sintering phenomenon was found, which indicated that the material has good reaction stability. Photoluminescence (PL), UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-visible DRS) and Mott-Schottky plots were used to evaluate the material's light absorption characteristics and energy band position. The band gap of ZnO and Zn₂GeO₄ samples were 3.27 eV and 4.56 eV, respectively, and the heterojunction was formed in the Z/ZGO sample. The presence of ZnO extended the spectral response range of Zn₂GeO₄, and due to the migration of photogenerated electron-hole pairs (EHPs) to ZnO, the recombination of EHPs was reduced. XPS analyses were also used to investigate change of oxygen vacancies during the reaction. The O 1s XPS spectra of the samples in the three cases (Case A: before light irradiation, Case B: after light irradiation and Case C: after reaction) were analyzed and found that the signal of the oxygen near the vacancies increased after light irradiation and decreased after reaction, which may indicate that oxygen vacancies were formed after light irradiation then consumed by CO₂ in the reaction. The Zn₂GeO₄ sample showed the largest increase in oxygen vacancies signal after light irradiation, indicating that Zn₂GeO₄ had a strong ability to form oxygen vacancies. Zn₂GeO₄ improves the capacity of oxygen vacancies formation in the sample, and further improved the yield of photo-thermochemical CO₂ splitting reaction. As a result, Z/ZGO combined the advantages of ZnO in light response and Zn₂GeO₄ in oxygen vacancies formation and improved the CO₂ splitting yield. This research has a positive effect on expanding the photo-thermochemical material system and further deepening the photo-thermochemical reaction mechanism.

Keywords CO₂ splitting; oxygen vacancy; photo-thermochemical reaction; heterojunction; Zn-based oxide

* E-mail: zhangyw@zju.edu.cn; Tel.: 0571-87952040; Fax: 0571-87951616

Received June 12, 2020; published August 18, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51976190), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LR18E060001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2019FZA4013).

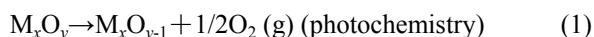
项目受国家自然科学基金(No. 51976190)、浙江省自然科学基金(LR18E060001)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2019FZA4013)资助。

1 引言

化石燃料是人类社会发展的基石,其大量使用带来各类污染物及 CO_2 大量排放,造成了严重的环境问题^[1,2],同时化石燃料的不可再生性以及人类对能源日益增长的需求之间的矛盾使得对可再生能源的需求不断提高^[3]. 太阳能作为最常见的可再生能源,具有储量丰富,清洁无污染的特点. 利用太阳能分解 CO_2 能够在太阳能转化的同时实现化学储存,良好地匹配现有能源结构,同时减缓气候变化^[4,5].

目前以光/光电催化和热化学循环等太阳能化学储存方式已经受到研究者广泛的研究^[6,7]. 光/光电催化利用半导体材料光激发产生光生电子空穴对在常温下实现 CO_2 的还原^[8],反应条件温和. 目前扩展材料光谱响应范围,提高太阳能转化率是相关领域研究的重点^[9]. 热化学循环利用金属氧化物(M_xO_y)在高温下分解为低价金属氧化物(M_xO_{y-1}),并使用 M_xO_{y-1} 还原 CO_2 ^[10]. 热化学循环太阳能利用效率相对光催化更高^[11],然而较高的反应温度对反应材料以及反应器提出了较为严苛的要求^[12].

太阳能在进入 CO_2 还原反应系统时,光的效应与热的效应同时存在,协同光热效应实现太阳能燃料的合成受到越来越多的关注^[13]. 氧空位是金属氧化物半导体催化剂中常见的缺陷位,对材料光吸收、光生载流子复合、反应活性等均有重要的影响^[14-16],在光催化、热化学循环以及光热化学反应研究中有重要的意义^[17]. 光热协同分解 CO_2 方法可以同时利用太阳能中高品质的紫外可见光能在材料表面产生光致氧空位,利用可见红外部分的热效应在氧空位上分解 CO_2 ,以光致氧空位为光和热的纽带协同分解 CO_2 ^[18]. 反应主要过程如下:



在反应(1)中,金属半导体氧化物被特定波长的光激发产生光生电子空穴对,光生电子空穴对与材料表面的 M_xO_y 反应生成非化学计量比的次价金属氧化物 M_xO_{y-1} ,或者说在材料表面形成具有还原性的光致氧空位(V_{Os});在热反应过程中,活性氧空位吸附一个 CO_2 分子,并在加热条件下次价金属氧化物中的电子转移到 CO_2 中,形成 CO 并消耗氧空位,将材料恢复至光照前状态. 经过一个循环,总反应为 CO_2 分解为 CO 和 O_2 ,而金属氧化物未发生变化. TiO_2 作为一种常用的半导体氧化物催化材料在光热协同反应中已受到广泛的研究^[19-22],而针对非 Ti 基材料的光热协同催化剂研究尚不深入. 因此构建非 Ti 基光热协同催化材料可以进一步深化光热协同反应机理,为光热协同反应效率的提高提供支撑.

Zn 作为一种常见的过渡金属元素,其氧化物在热化学和光催化中均有广泛的应用. ZnO 是 Zn 最简单的氧化物,禁带宽度为 3.37 eV,与 TiO_2 接近,由于其来源

丰富、性质稳定,在光催化和热化学分解 CO_2 领域中均受到深入的研究^[23-25]. 而 Zn_2GeO_4 是一种宽禁带半导体,仅能响应深紫外光($<350 \text{ nm}$),但由于其独特的 d^{10} 电子构型以及良好的氧空位形成能力也受到了研究人员的关注^[26-28]. 光热协同反应对催化材料的光响应以及氧空位形成能力均有一定要求^[29]. 构建复合半导体可以综合不同半导体的优势,具有同时提高材料的光响应和热响应的潜力^[30]. 除此以外,当两种能带结构不同的半导体接触时,界面会形成异质结,在两种材料之间形成内建电场^[31],光生电子和空穴会在两种材料的能带之间发生转移,从而起到促进光生电子空穴复合或者扩展材料光谱响应范围的作用^[32]. 本工作利用溶液沉淀法构建了 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 复合氧化物体系,形成异质结结构,扩展了材料光响应范围,提高了材料氧空位形成能力,使得光热协同分解 CO_2 产率提高至单纯 ZnO 样品的 5.55 倍.

2 结果与讨论

2.1 光热协同分解 CO_2 实验结果

使用 ZnO 作为光热协同分解 CO_2 材料分别在 200, 250, 300 以及 350 $^\circ\text{C}$ 的热反应温度下进行 3 次光热协同分解 CO_2 实验以获得稳定数据,实验结果如图 1 所示. ZnO 样品具有一定的光热协同分解 CO_2 的性能,且 CO 的产率随热反应温度升高而增加,在 350 $^\circ\text{C}$ 时平均产率达到 $2.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,与 TiO_2 光热协同分解 CO_2 的产率相近^[33]. 当热反应温度大于 300 $^\circ\text{C}$ 时,温度升高 CO 产率增长不那么明显,说明反应在大于 300 $^\circ\text{C}$ 条件下趋于平衡,因此在之后的实验中选择 350 $^\circ\text{C}$ 作为热反应温度进行光热协同分解 CO_2 实验.

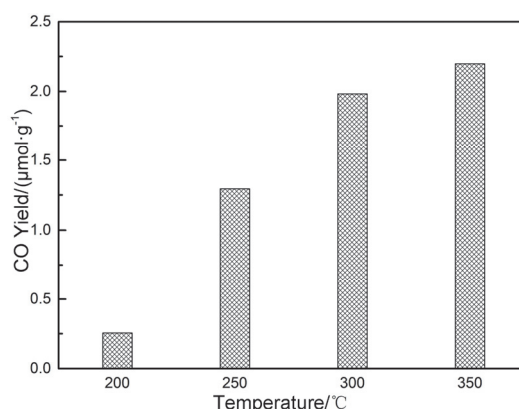


图 1 ZnO 样品不同温度光热协同的 CO 产量
Figure 1 CO production (by mass) on ZnO at different temperature

利用 ZnO , ZGO 以及 Z/ZGO 样品进行了五次连续光热化学循环分解 CO_2 实验, CO 产率如图 2 所示. 三种样品在连续的 5 次循环过程中均保持较为稳定的产率. 相同实验条件下, Z/ZGO 样品的产率最高,是 ZGO 样品产率的 1.31 倍,是 ZnO 的 5.55 倍. 说明 Z/ZGO 样品表

现出良好的光热协同分解 CO_2 性能, 而单纯的 ZnO 性能最差.

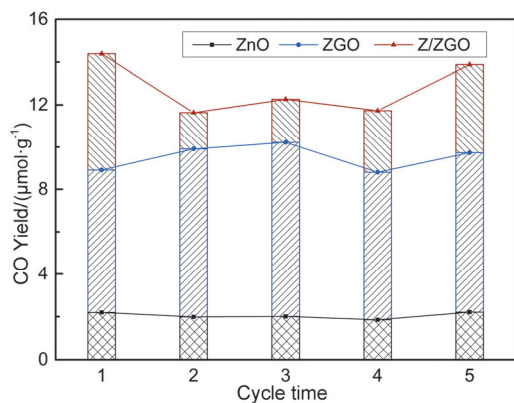


图2 ZnO, ZGO 和 Z/ZGO 样品的光热协同循环 CO 产量

Figure 2 CO production with 5 successive reaction on ZnO, ZGO and Z/ZGO

2.2 晶体结构与形貌

使用 XRD 对材料的结晶情况以及反应热稳定性进行研究, 结果如图 3 所示. 从图 3(a)可知 ZnO 与 ZGO 样品结晶良好, 衍射峰与标准卡片匹配良好, 未发现额外杂质峰. 对于 ZnO 样品, 31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 和 62.9° 等位置的衍射峰对应六方晶系的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面^[34]. 对于 ZGO 样品, 30.8° 、 33.3° 、 37.9° 、 47.8° 以及 64.1° 的衍射峰对应斜方六面体 Zn_2GeO_4 (113)、(410)、(223)、(333)和(713)晶面^[35]. 对于 Z/ZGO 样品, 可以明显看到六方晶系 ZnO 以及 Zn_2GeO_4 的衍射峰, 除此以外没有观察到其他物质的衍射峰, 说明成功制备了 Z/ZGO 的复合体系. 如图 3(b)所示, Z/ZGO 样品在反应前后峰形以及峰高均未发生明显的变化, 说明材料具有较好的热稳定性. 使用 SEM 进一步探究材料微观结构, 如图 4 所示, Z/ZGO 样品表现出纳米立方体微观形状, 反应前后 Z/ZGO 样品颗粒并未发生明显增大, 也未发现明显烧结现象, 进一步说明材料具有较好的循环稳定性.

如图 5 所示, 使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像进一步观察材料微观结构, 并使用能谱分析(EDS)线扫分析元素组成. Z/ZGO 样品晶格条纹明显, 结晶良好, 在图 5(a)中标出了 ZnO 与 Zn_2GeO_4 的主要晶格线^[36,37], 与 XRD 结果良好匹配, 进一步说明了 Z/ZGO 复合体系的成功构建. 对图 5(b)区域进行 EDS 线扫分析, 扫描方向如图所示, 结果见图 5(c). 扫描区域包含两个纳米颗粒区域, 且两个区域 Zn 和 Ge 元素比例明显不同, 两个区域 Ge 元素含量变化不明显, 但第二个区域 Zn 元素含量明显上升, 结合制备过程以及 XRD 图谱分析结果, 可以推测第一个区域以 Zn_2GeO_4 为主, 第二个区域则含有较多 ZnO , 表明 Z/ZGO 中存在由两种不同半导体构成的复合结构.

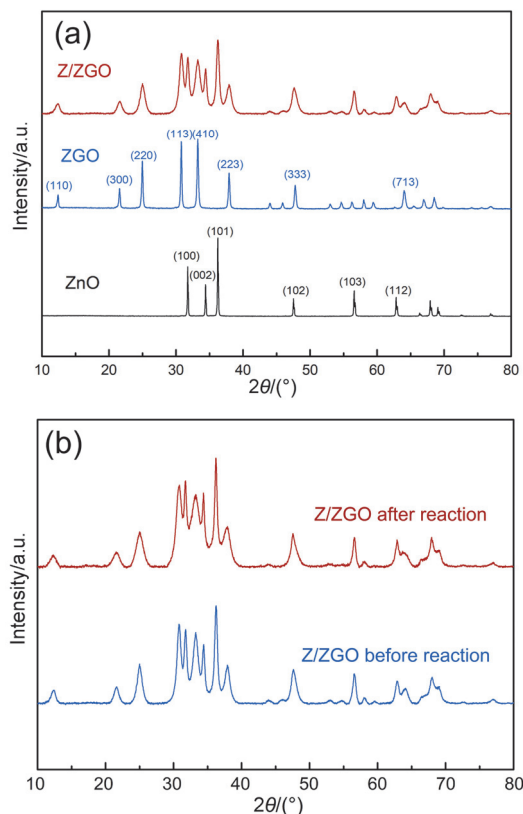


图3 样品 XRD 图谱: (a) ZnO , ZGO 以及 Z/ZGO 样品; (b) 反应前后 Z/ZGO 样品

Figure 3 XRD patterns of (a) ZnO , ZGO and Z/ZGO; (b) Z/ZGO sample before and after reaction

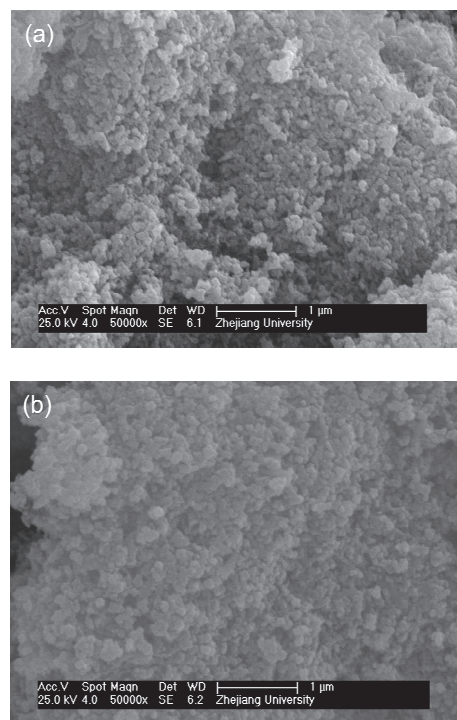


图4 Z/ZGO 样品 SEM 图谱: (a) 反应前; (b) 反应后

Figure 4 SEM images of the Z/ZGO sample: (a) before reaction; (b) after reaction

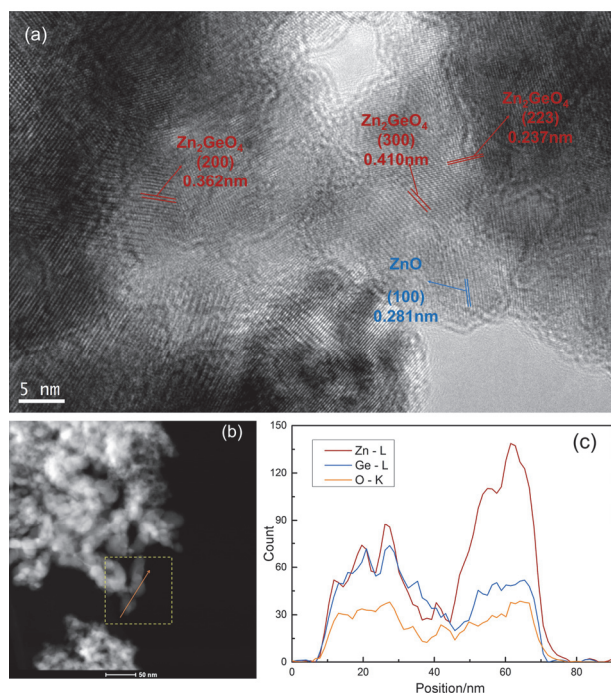


图5 Z/ZGO 样品: (a) HRTEM 图谱; (b) EDS 线扫区域; (c) EDS 线扫图谱

Figure 5 (a) HRTEM image of Z/ZGO; (b) the position and direction of the EDS line scan; (c) EDS line scan pattern of Z/ZGO

2.3 材料光学性能评价

材料光响应是影响光热协同反应的重要因素, 使用 UV-Vis DRS 对材料 200~800 nm 波长范围内的光吸收特性进行了表征, 结果如图 6 所示. ZGO 属于宽禁带半导体, 只对 350 nm 以下波长的光有明显吸收. ZnO 与 Z/ZGO 的吸收边相近, 相对 ZGO 样品具有明显红移. 如图 6 插图所示, 对 ZnO 和 ZGO 样品吸收光谱运用 Kubelka-Munk 方程进行转化并使用直线外推法^[38]得两种材料禁带宽度分别为 3.27 eV 以及 4.56 eV, ZnO 材料的加入扩展了 ZGO 的光谱响应范围, 更大的光吸收范围意味着同等条件下材料会产生更多的光生电子空穴对, 有利于材料表面光致氧空位的形成^[39].

为了进一步探究材料能带结构, 使用 Mott-Schottky 曲线对材料进行研究. 结果如图 7(a)所示, ZnO 和 ZGO 的直线段斜率均为正, 说明两种样品均为 n 型半导体^[40]. 对于 n 型半导体, 平带电位与导带底位置接近^[41], ZnO 平带电位在 -0.61 V (vs. Ag/AgCl) 附近, 而 ZGO 样品平带电位位置更负, 为 -0.84 V (vs. Ag/AgCl). 结合 UV-Vis DRS 得到的带隙宽度可得 Z/ZGO 材料能带结构. 如图 7(b)所示, ZnO 的导带底和价带顶的位置在 ZGO 的禁带中, 二者形成了 I 型异质结^[42]. 光照条件下, ZnO 和 ZGO 价带电子均被激发, 电子跃迁至导带形成光生电子空穴对^[43], 由于 ZGO 的电子和空穴相对 ZnO 的电子空穴能量均更高, 载流子经过接触面从 ZGO 向 ZnO 迁移^[44].

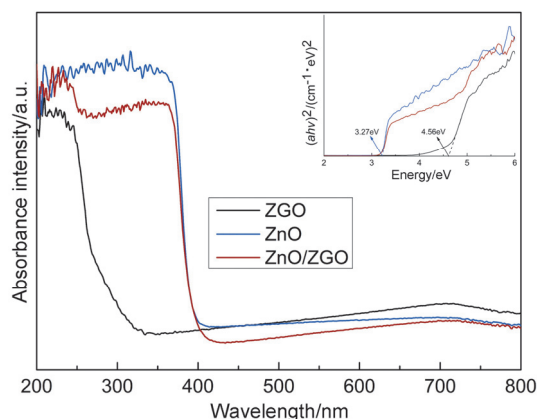


图6 样品的 UV-Vis DRS 图线; 插图: 材料光学带隙

Figure 6 UV-Vis DRS spectra of the ZnO ZGO and Z/ZGO samples. Inset: determination of the optical band gap.

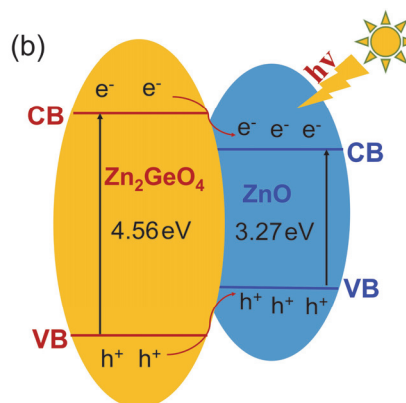
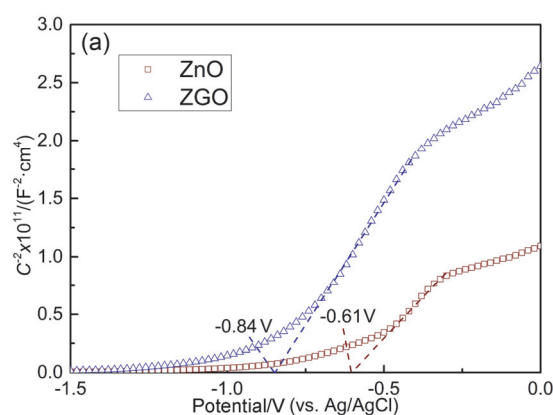


图7 (a)样品的 Mott-Schottky 曲线; (b) Z/ZGO 能带结构示意图

Figure 7 (a) The Mott-Schottky plots of the samples; (b) the diagram of Z/ZGO band structure

材料受到光激发后产生的光生电子空穴对有很大一部分会发生复合, 将吸收的光能以辐射或非辐射的形式耗散, 从而降低材料的光能利用效率, 不利于光致氧空位的产生. 使用稳态 PL 光谱可以研究材料光生载流子复合情况, 结果如图 8 所示. ZGO 样品明显具有较高的信号强度, 说明光生载流子复合较强^[45]. ZnO 样品信号强度较弱, 说明样品光生载流子辐射复合率较低. Z/ZGO 样品的光生载流子复合率介于纯 ZnO 以及 ZGO

样品之间, 这可能是由于 Z/ZGO 复合体系中两种半导体构成 I 型异质结. 图 7(b) 所示, 复合体系中 ZGO 产生的光生载流子在 ZnO 上富集, 由于 ZnO 样品光生载流子复合率较小, Z/ZGO 样品的光生载流子复合率相对 ZGO 样品出现了明显下降. 而相对纯 ZnO 样品, Z/ZGO 样品中的 ZnO 光生载流子浓度更高, 导致光生电子复合率相对纯 ZnO 样品有所提升.

对于 Z/ZGO 样品, ZnO 聚集了自身激发的以及来自 ZGO 的光生电子空穴对, 且由于 ZnO 具有较低的光生载流子复合率, 提高了材料光响应, 促进表面光致氧空位的形成, 为光热协同分解 CO_2 提供更多活性位点^[46].

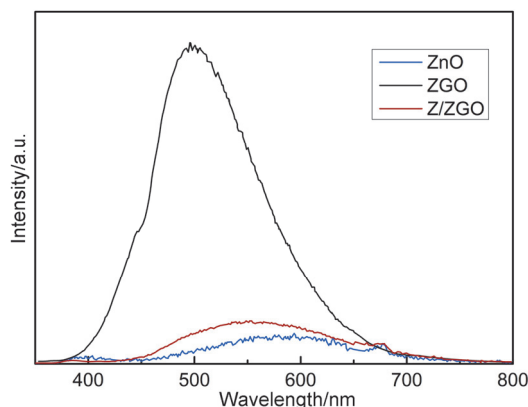


图 8 ZnO, ZGO 以及 Z/ZGO 样品的 PL 光谱
Figure 8 PL spectra of the ZnO, ZGO and Z/ZGO samples

2.4 材料 XPS 分析

XPS 可以定性分析材料元素组成以及元素所处价

态, 使用 XPS 对反应各个阶段的材料进行分析可以研究光热协同反应机理. 三种样品的 XPS 总谱如图 9 所示, 可以发现三种样品中除了作为参比加入的 C 元素外均只含化学式中的元素, 并无明显杂质^[47].

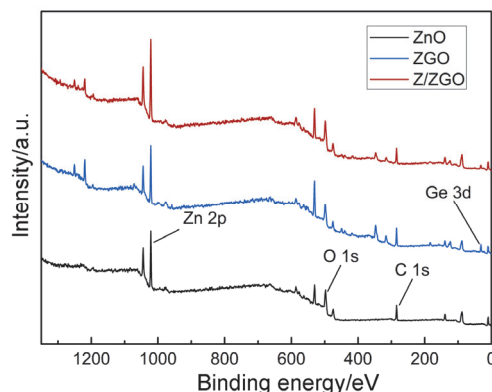


图 9 ZnO, ZGO 和 Z/ZGO 的 XPS 总谱
Figure 9 Full XPS pattern of ZnO, ZGO and Z/ZGO.

分别在光热协同反应的三个阶段(A: 光照前样品, B: 光照后样品以及 C: 热反应结束后样品)进行 XPS 分析, 以表征材料 O 1s 电子结合能, 从而反映材料氧空位在反应过程中的变化. 如图 10 所示, 样品 O 1s 图谱均可被分为三个信号, 结合能在 533.3 eV 附近的记为 O_C , 表示材料表面化学吸附的含氧物质(如 H_2O 和羟基等)的氧^[48]; 结合能在 530.8 eV 附近的记为 O_L , 表示材料晶格中的氧^[49]; 结合能在 531.9 eV 记为 O_V , 表示氧空位或者缺陷位附近的氧^[50,51]. O_V 在光照后均出现一定程度的

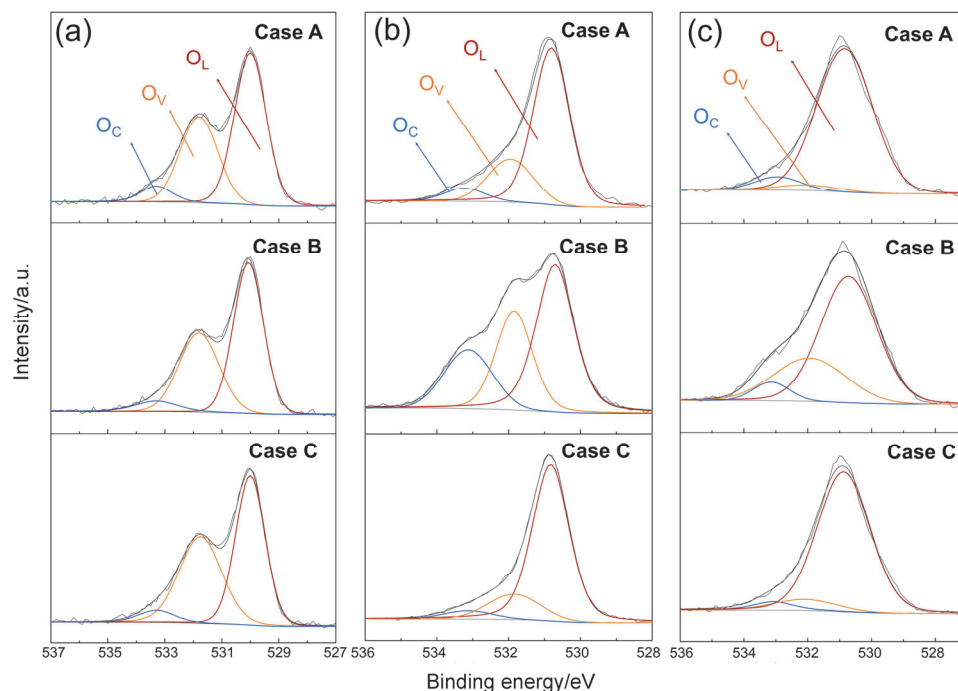


图 10 Case A(光照前), Case B(光照后), Case C(反应后)样品 O 1s 轨道 XPS 图谱: (a) ZnO; (b) ZGO; (c) Z/ZGO

Figure 10 XPS peak differentiation analysis of the O 1s at Case A (before light irradiation), Case B (after light irradiation) and Case C (After reaction) peak for (a) ZnO; (b) ZGO; (c) Z/ZGO.

上升,而在热反应后出现下降,说明在光热协同反应过程中,光照后材料产生光致氧空位,而在热反应后产生的氧空位被消耗,证明了光热协同反应利用光照产生光致氧空位,再使用氧空位还原 CO_2 产生 CO 的反应机理.对于 ZnO 样品, O_V 在三个阶段变化不明显,说明虽然 ZnO 样品具有较好的光响应性能,但氧空位形成能力较弱,因此光照后产生的氧空位较少,这可能是造成其光热协同反应产量较低的原因之一;而 ZGO 和 Z/ZGO 样品,在光照后 O_V 信号强度上升明显,在热反应结束后, O_V 相对光照后出现明显下降,说明 ZGO 相对 ZnO 具有较好的氧空位形成能力,而 Z/ZGO 样品由于 ZGO 相的存在,在光照后也能产生较多的氧空位.

3 结论

光热协同分解 CO_2 可同时利用太阳能中的光能和热能,是一种有潜力的太阳能利用方法,在减少温室气体 CO_2 的同时实现太阳能的转化与储存.本工作利用溶液沉淀法构建了 $\text{ZnO/Zn}_2\text{GeO}_4$ 复合氧化物体系,探究了非 Ti 基金属氧化物半导体在光热协同反应中的应用.利用 TEM 及 EDS 线扫测试证明了异质结的成功构建,使用 UV-Vis DRS 和 PL 表征材料光响应并进一步判断材料能带结构. ZnO 的存在扩展了 Zn_2GeO_4 的光谱响应范围,同时与 Zn_2GeO_4 形成了 I 型异质结,光激发 Zn_2GeO_4 光生载流子转移至 ZnO ,由于 ZnO 相对较低的光生电子空穴复合率,促进光致氧空位的形成,提高了能量转化效率,使光热协同分解 CO_2 产率提高至单纯 ZnO 样品的 5.55 倍,并具有较好的循环稳定性.作为非 Ti 基光热协同材料研究,对扩展光热协同催化材料体系,进一步深化光热协同反应机理以及提升反应产率具有一定的前瞻和指导作用.

4 实验部分

4.1 催化剂材料制备

ZnO 样品制备过程:称取定量的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于去离子水中,然后加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液,调节 pH 至 $9 \sim 10$ 后在室温下持续搅拌 4 h .通过离心获得固体沉淀产物并使用去离子水和无水乙醇反复冲洗数次,在空气气氛中 400°C 退火 2 h ,最终得到 ZnO 样品.

Zn_2GeO_4 样品制备过程:按物质的量比 $2:1$ 称取 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 GeO_2 试剂,将 GeO_2 溶解于 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中获得溶液 A,将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中得溶液 B.将 B 溶液缓慢地加入溶液 A 中,并使用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 调节至 $9 \sim 10$ 后在室温下持续搅拌 4 h .通过离心获得固体沉淀产物并使用去离子水和无水乙醇反复冲洗数次,在空气气氛中 400°C 退火 2 h ,最终得到 Zn_2GeO_4 样品,简记为 ZGO .

$\text{ZnO/Zn}_2\text{GeO}_4$ 样品制备:按物质的量比 $2:1$ 称取 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 GeO_2 试剂,将 GeO_2 溶解于 0.2 mol/L 的

NaOH 溶液中获得溶液 A,将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中得溶液 B.将 B 溶液缓慢地加入溶液 A 中,并使用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 调节至 $9 \sim 10$ 后在室温下持续搅拌 2 h .然后按照产物 $\text{ZnO/Zn}_2\text{GeO}_4$ 物质的量比 $1:1$ 再称取一定量的醋酸锌,加入混合溶液中,并再次使用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 调节至 $9 \sim 10$,室温下继续搅拌 4 h .通过离心获得固体沉淀产物并使用去离子水和无水乙醇反复冲洗数次,在空气气氛中 400°C 退火 2 h ,最终得到 $\text{ZnO/Zn}_2\text{GeO}_4$ 样品,简记为 Z/ZGO .

每次实验前称取制备的样品 50 mg ,并将其置于 7 mL 去离子水中超声震荡分散 10 min 后得到催化剂分散液.将分散液倒入提前在 90°C 预热的石英碟(直径为 5 cm)中,并在 90°C 下烘干得到附着在石英碟上的样品薄膜.

4.2 光热协同实验

光热协同实验在自制的不锈钢反应实验平台中进行.实验平台由光热协同反应器,配有 TCD 检测器的气相色谱仪,氙灯光源,流量计以及实验气路构成.反应器容积 100 mL ,配有蓝宝石窗口方便光照,并使用电子控温系统精确控制反应温度.

每次实验前将样品薄膜放置于反应器中,在 350°C 的条件下保温 4 h 并持续使用 He 吹扫,从而排除吸附在催化剂表面残留的有机物和吸附水对反应的影响.使用 CO_2 在无光照的条件下进行空白实验,确认没有 CO 等气体产生后开始进行光热协同分解 CO_2 实验.

光热协同实验分为光反应和热反应两个阶段.第一阶段为光反应:常温下打开气阀将 He 以 100 sccm 的流量吹扫反应器 10 min 后,关闭阀门密闭反应器,并使用氙灯光照 1 h .然后进行第二阶段热反应:用 CO_2 以 100 sccm 流量置换反应器中气体,待置换完毕后密闭腔体,将反应器温度升温至 350°C 反应 1 h .待反应结束后打开阀门,将腔内气体通入气相色谱仪进行检测.

References

- [1] Shih, C. F.; Zhang, T.; Li, J. H.; Bai, C. L. *Joule* **2018**, 2, 1925.
- [2] Shahsavari, A.; Akbari, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, 90, 275.
- [3] Fu, J. W.; Yu, J. G.; Jiang, C. J.; Cheng, B. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1701503.
- [4] Yang, L.; Chen, Z. G.; Dargusch, M. S.; Zou, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1701797.
- [5] Guo, L.; Yang, Z.; Marcus, K.; Li, Z.; Luo, B.; Zhou, L.; Wang, X.; Du, Y.; Yang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 106.
- [6] Yan, J. Y.; Wang, C. H.; Ma, H.; Li, Y. Y.; Liu, Y. C.; Suzuki, N.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Zhang, X. T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, 268, 118401.
- [7] Wang, L.; Ma, T.; Dai, S.; Ren, T.; Chang, Z.; Dou, L.; Fu, M.; Li, X. *Chem. Eng. J.* **2020**, 389, 124426.
- [8] Sun, S.; An, Q.; Watanabe, M.; Cheng, J.; Kim, H. H.; Akbay, T.; Takagaki, A.; Ishihara, T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, 271, 118931.
- [9] Thompson, W. A.; Fernandez, E. S.; Maroto-Valer, M. M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 4677.
- [10] Carrillo, R. J.; Scheffe, J. R. *Energy Fuels* **2019**, 33, 12871.
- [11] Marxer, D.; Furler, P.; Takacs, M.; Steinfeld, A. *Energy Environ. Sci.*

- 2017, 10, 1142.
- [12] Agrafiotis, C.; Roeb, M.; Sattler, C. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 42, 254.
- [13] Xu, C.; Hong, J.; Sui, P.; Zhu, M.; Zhang, Y.; Luo, J.-L. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, 1, 100101.
- [14] Qi, Y.; Song, L.; Ouyang, S.; Liang, X.; Ning, S.; Zhang, Q.; Ye, J. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1903915.
- [15] Feng, C.; Tang, L.; Deng, Y.; Wang, J.; Liu, Y.; Ouyang, X.; Chen, Z.; Yang, H.; Yu, J.; Wang, J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, 276, 119167.
- [16] Cai, Q.; Wang, F.; He, J. Z.; Dan, M.; Cao, Y. H.; Yu, S.; Zhou, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 517, 146198.
- [17] Zhao, L.; Qi, Y.; Song, L.; Ning, S.; Ouyang, S.; Xu, H.; Ye, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7708.
- [18] Zhang, Y.; Xu, C.; Chen, J.; Zhang, X.; Wang, Z.; Zhou, J.; Cen, K. *Appl. Energy* **2015**, 156, 223.
- [19] Zhang, Y.; Chen, J.; Xu, C.; Zhou, K.; Wang, Z.; Zhou, J.; Cen, K. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 2215.
- [20] Xu, C.; Zhang, Y.; Pan, F.; Huang, W.; Deng, B.; Liu, J.; Wang, Z.; Ni, M.; Cen, K. *Nano Energy* **2017**, 41, 308.
- [21] Bhatta, S.; Nagassou, D.; Trelles, J. P. *Solar Energy* **2017**, 142, 253.
- [22] Li, Y.; Peng, Y. K.; Hu, L.; Zheng, J.; Prabhakaran, D.; Wu, S.; Puchler, T. J.; Li, M.; Wong, K. Y.; Taylor, R. A.; Tsang, S. C. E. *Nat Commun* **2019**, 10, 4421.
- [23] Bhosale, R. R. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, 45, 5760.
- [24] Carrillo, R. J.; Scheffe, J. R. *Solar Energy* **2017**, 156, 3.
- [25] Ebadi, A.; Mozaffari, M. J. *Nanostructures* **2020**, 10, 1.
- [26] Pei, L.; Xu, Y.; Liu, J.; Wu, J.; Han, Y.; Zhang, X. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, 102, 6517.
- [27] Wang, Y.; Zheng, M.; Zhao, H.; Qin, H.; Fan, W.; Zhao, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 10265.
- [28] Zhang, H.; Chen, Y.; Zhu, X.; Zhou, H.; Yao, Y.; Li, X. *Int. J. Energy Res.* **2019**, 43, 5013.
- [29] Xu, C.; Huang, W.; Li, Z.; Deng, B.; Zhang, Y.; Ni, M.; Cen, K. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6582.
- [30] Ghoussoub, M.; Xia, M. K.; Duchesne, P. N.; Segal, D.; Ozin, G. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 1122.
- [31] Huang, D.; Yan, X.; Yan, M.; Zeng, G.; Zhou, C.; Wan, J.; Cheng, M.; Xue, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 21035.
- [32] Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 7159.
- [33] Xu, C.; Lin, J.; Pan, F.; Deng, B.; Wang, Z.; Zhou, J.; Chen, Y.; Ma, J.; Gu, Z.; Zhang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 699. (许辰宇, 林伽毅, 潘富强, 邓博文, 王智化, 周俊虎, 陈云, 马京程, 顾志恩, 张彦威, 化学学报, **2017**, 75, 699.)
- [34] Kumar, P.; Kumar, A.; Rizvi, M. A.; Moosvi, S. K.; Krishnan, V.; Duvenhage, M. M.; Roos, W. D.; Swart, H. C. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 514, 145930.
- [35] Tong, Z. K.; Fang, S.; Zheng, H.; Zhang, X. G. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 185. (童震坤, 方姍, 郑浩, 张校刚, 化学学报, **2016**, 74, 185.)
- [36] Zhou, J.; Zhang, W.; Zhao, H.; Tian, J.; Zhu, Z.; Lin, N.; Qian, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 22371.
- [37] Zhang, F.; Li, Y.-H.; Qi, M.-Y.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, 268, 118380.
- [38] Adhikari, S.; Kim, D.-H. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 511, 145595.
- [39] Docao, S.; Koirala, A. R.; Kim, M. G.; Hwang, I. C.; Song, M. K.; Yoon, K. B. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 628.
- [40] Long, X.; Gao, L.; Li, F.; Hu, Y.; Wei, S.; Wang, C.; Wang, T.; Jin, J.; Ma, J. *Appl. Catal. B* **2019**, 257, 117813.
- [41] Mandal, S.; Ananthakrishnan, R. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7681.
- [42] Low, J. X.; Yu, J. G.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1601694.
- [43] Mei, Q. F.; Zhang, F. Y.; Wang, N.; Lu, W. S.; Su, X. T.; Wang, W.; Wu, R. L. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2019**, 35, 1321. (梅邱峰, 张飞燕, 王宁, 鲁闻生, 宿新泰, 王伟, 武荣兰, 无机化学学报, **2019**, 35, 1321.)
- [44] Luo, X.; Ke, Y.; Yu, L.; Wang, Y.; Homewood, K. P.; Chen, X.; Gao, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 515, 145970.
- [45] Du, S.-Q.; Yuan, Y.-F.; Tu, W.-X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, 29, 2062. (杜书青, 袁宇峰, 涂伟霞, 物理化学学报, **2013**, 29, 2062.)
- [46] Zhang, X.; Zhang, L.; Deng, B.; Jin, J.; Xu, C.; Zhang, Y. *Catal. Commun.* **2020**, 138, 105955.
- [47] Tien, L.-C.; Yang, F.-M.; Huang, S.-C.; Fan, Z.-X.; Chen, R.-S. *J. Appl. Phys.* **2018**, 124, 174503.
- [48] Kim, D. Y.; Yoon, T.; Jang, Y. J.; Lee, J. H.; Na, Y.; Lee, B. J.; Lee, J. S.; Kim, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 14573.
- [49] Wang, B.; Wang, X.; Lu, L.; Zhou, C.; Xi, Z.; Wang, J.; Ke, X.-k.; Sheng, G.; Yan, S.; Zou, Z. *ACS Catal.* **2018**, 8, 516.
- [50] Liang, Y. C.; Lin, T. Y. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 344.
- [51] Xiao, F.-X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 7052.

(Cheng, B.)