

$N, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共掺杂 TiO_2 纳米管阵列的制备及其光电催化还原 CO_2 性能研究

王宇航 姜梦培 吴红军*

(东北石油大学化学化工学院, 大庆 163318)

摘 要 采用二次氧化法制得二氧化钛(TiO_2)纳米管(NTs)阵列(TiO_2 NTs), 并采用氮(N)、铁(Fe)对其进行改性, 制得 N、氧化铁共掺杂 TiO_2 NTs 阵列($N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs), 并对 $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 的化学组成、结构和催化性能进行测试。研究表明, 在 0.075 mol/L 浸渍浓度条件下制得的 $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 有最优的光吸收能力, 其在 500 nm 的最高吸光度 1.5 Abs; 主要还原产物一氧化碳(CO)产率最高可达 $140 \times 10^{-6}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 比纯 TiO_2 NTs 的产率提高了约 8 倍, 光电流效率达到 87.45%。

关键词 二氧化碳, 改性, 光吸收能力, 一氧化碳, 电流效率

Study on preparation of $N, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ co-doped TiO_2 NTs and their photocatalysis of CO_2 reduction

Wang Yuhang Jiang Mengpei Wu Hongjun

(Chemistry and Chemical Engineering School of North Eastern Petroleum University,
Daqing 163318)

Abstract Titanium dioxide (TiO_2) nanotube (NTs) array (TiO_2 NTs) was prepared by the secondary oxidation method, and modified by nitrogen (N) and iron (Fe) to prepare $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs array ($N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs). The chemical composition, structure and catalytic performance of $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs were tested. The results showed that $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs had the optimal light absorption capacity under the condition of 0.075 mol/L immersion concentration, and its maximum absorbance at 500 nm was 1.5 abs. The yield of carbon monoxide (CO), the main reduction product, was up to $140 \times 10^{-6}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, about 8 times higher than that of pure TiO_2 NTs, and the photocurrent efficiency reached 87.45%.

Key words carbon dioxide, modification, light absorption capacity, carbon monoxide, current efficiency

二氧化碳(CO_2)是一种有害的温室气体, 但 CO_2 既包含着重要的碳源, 又可以促进植物生长, 所以 CO_2 也是一种不可或缺的资源。正常情况下, 在地球上人们所产生的 CO_2 和消耗的 CO_2 一直处在一种平衡的关系, 所以空气中的 CO_2 保持恒定, 不幸的是近几十年来, 由于人类频繁的工业化活动, 这种平衡被不断的破坏, 因此开发一种新材料来转化 CO_2 使其生成高附加值的物质, 不论对保护环境, 还是开发利用新型能源都具有重大意义。

二氧化钛(TiO_2)纳米管(NTs)阵列(TiO_2 NTs)具有很好光还原效果, 一是粗糙多孔的高比面积的纳米结构可以使其吸收更多的光子,

进而促进电荷的分离; 二是作为一种金属半导体, TiO_2 的导带未被电子所完全占据, 被较高的能量(光能、电能、热能)激发下, 电子可以从价带被激发到导带成为导带电子; 三是粗糙的 TiO_2 纳米管阵列在反应过程中也可以吸附反应物分子, 促进反应的发生, 由于其有很大的比表面积的特性, 科研人员将其作为一种基底对其进行改性制备出了多种 TiO_2 型光催化剂如金属负载型 TiO_2 NTs^[1-2]、金属氧化物负载型 TiO_2 NTs^[3-4]、无机物负载型 TiO_2 NTs^[5-6] 和染料敏化剂负载型 TiO_2 NTs^[7-8], 并且此类催化剂有十分优异的光催化还原 CO_2 活性及对某些气体的选择性如甲烷^[9-10]、一氧化碳

基金项目: 国家自然科学基金(21476046, 21306022); 黑龙江省杰出青年科学基金(JC2017002); 中国博士后科学基金(2013M540269); 黑龙江省博士后科学基金(LBH-TZ0417)

作者简介: 王宇航(1994-), 男, 在读硕士, 主要研究方向为光电催化还原二氧化碳。

联系人: 吴红军(1979-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为光电催化还原二氧化碳。

(CO)^[11-12]、甲酸^[13]、甲醇^[14-15]和乙醇^[16-17]等。

但是至今,半导体光电催化还原 CO_2 的技术仍有很多缺陷,一是光催化还原 CO_2 的效率很低;二是 CO_2 还原过程是一个多电子多途径的转移过程, CO_2 还原产物的选择性十分低;三是可行的可以商业化利用的催化设备需要被尽快开发。

甲醇是生产乙酸、甲醛和多种重要化学品中间体的重要物质。 CO 是冶金、电极制备的重要原料。甲烷作为天然气和沼气的主要成分,更是一种方便利用和储藏安全性高的能源气体,广泛应用生产氢气、炭黑等物质。采用 TiO_2 光电催化还原 CO_2 制备甲醇、甲烷和一氧化碳,不仅是一种很好的缓解温室气体的方法,更有潜力将 CO_2 转变为一种经济原料,解决能源危机。

1 实验部分

1.1 试剂

钛片(Ti , 纯度 99.6%, $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.2\text{mm}$)、铂片(Pt , $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.2\text{mm}$)、银/氯化银(Ag/AgCl), 美国 Strem 公司;乙二醇(化学纯), 天津市大茂化学试剂;氟化铵(分析纯), Amethyst Chemicals 公司;丙酮(分析纯), 天津东方化工;无水乙醇(分析纯), 天津市光复科技有限公司;碳酸氢钠(分析纯), 天津市大茂化学试剂;硝酸铁(分析纯)、 CO_2 、氮气(N_2 , 纯度 99.99%), 大庆市雪龙石化有限公司。

1.2 仪器

恒温水浴锅(DF-101S 型), 巩义市科华仪器有限公司;超声清洗仪(SK8200LH 型), 上海科导超声仪器有限公司;电子分析天平(AL104 型, METTLER TOLEDO 公司);马弗炉(DGG-9023A 型), 上海森信实验仪器有限公司;直流电源(PS-3005D 型), 深圳兆欣电子仪器有限公司;电化学工作站(CHI660A 型), 上海辰华公司;高压汞灯(80 型, $80\text{mW}/\text{cm}^2$)、石英烧杯(45 型), 北京中教金源科技有限公司;气相色谱仪(GC, GC-2010 Plus 型), 北京京科瑞达科技有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss Sigma HV 型), 德国 Zeiss 公司;透射电子显微镜(TEM, PHI-5000C 型), PerkinElmer 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型), 日本岛津公司。

1.3 样品的制备

采用传统的二次氧化方法合成 TiO_2NTs 。将抛光的 Ti 片、 Pt 片分别采用丙酮、乙醇和去离子水

清洗,将清洗后的 Ti 片浸泡在硝酸铁溶液中 24h, 然后以清洗后的 Pt 片为工作电极,乙二醇和去离子水的混合液(体积配合比为 $60\text{mL}:1.2\text{mL}$) + 0.2g 氟化铵为反应液,在 60V 的电压条件下反应 30min 后,采用超声清洗仪(SK8200LH 型,上海科导超声仪器有限公司)将一次氧化的膜层超声去除。将去除取出膜层后的 Ti 片继续放至在上述反应液中进行二次氧化,电压 30V,时间 30min,即制得 TiO_2NTs 。

以二次氧化后的 TiO_2NTs 为工作电极, Pt 片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极放至石英烧杯中,反应液为硝酸铁溶液。采用电化学工作站(CHI660A 型,上海辰华公司)恒定电压 2V, 120s, 采用高压汞灯(80 型, $80\text{mW}/\text{cm}^2$, 北京中教金源科技有限公司)提供光源,进行恒电压电镀,成功将铁纳米颗粒(FeNPs)成功负载在 TiO_2NTs 上。根据掺杂不同浓度的硝酸铁溶液,分别制得不同硝酸铁掺杂浓度的 $\text{N-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 。

将 Fe 修饰的 TiO_2NTs 采用马弗炉(DGG-9023A 型,上海森信实验仪器有限公司) 450°C , 2h 焙烧,并在焙烧过程中持续通入 N_2 (流速为 $10\text{mL}/\text{min}$),在此过程中负载在 TiO_2NTs 上的 FeNPs 将转化为纳米等级的 Fe_2O_3 ,即制得 N 、氧化铁共掺杂 TiO_2NTs 阵列($\text{N-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{NTs}$)。

1.4 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss Sigma HV 型,德国 Zeiss 公司)观察样品的形貌。采用透射电子显微镜(TEM, PHI-5000C 型, PerkinElmer 公司)观察分析样品的分层沉积结构。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型,日本岛津公司)对样品的吸光能力进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

$\text{N-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 的 FESEM 图见图 1。从图可以看出, $\text{N-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 具有高度有序的、紧密相连的双层 TiO_2NTs 结构,并且这种双层结

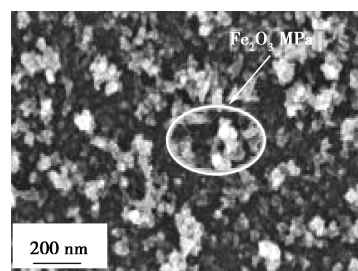


图1 $\text{N-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 的 FESEM 图

构是由底层的稍大直径的管包裹着上层稍小直径的管,这种大管套小管的双层纳米结构,拥有很大比表面积,为负载 Fe 颗粒提供更大的面积和可能性。

2.2 TEM 分析

N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 TEM 图见图 2。从图可以看出,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 具有明显分层沉积结构,并且还可以观察到缠绕在单根 TiO₂ 周围的链珠状的 N-Fe₂O₃ 结构。

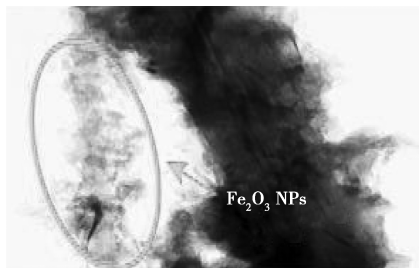


图 2 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 TEM 图

2.3 UV-Vis 分析

TiO₂NTs、N-TiO₂NTs 和 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,N-TiO₂NTs 比纯 TiO₂ 在可见光区 500~700nm 吸光能力增强约 2 倍,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 在可见光区更是有强大的吸光能力,其吸光度分别为 TiO₂NTs、N-TiO₂NTs 的 4 倍和 2 倍。

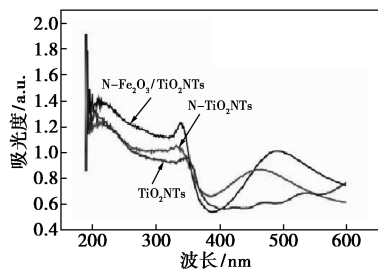


图 3 TiO₂NTs、N-TiO₂NTs 和 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 UV-Vis 谱图

2.4 光吸收能力分析

硝酸铁掺杂浓度不同对 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 光吸收能力的影响见图 4。从图可以看出,硝酸铁掺杂浓度为 0.075mol/L 制得的 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 具有最优的光吸收能力,其在 500nm 左右有最高吸光度为 1.5Abs,硝酸铁掺杂浓度在 0.01~0.05mol/L 范围内,随着 TiO₂NTs 上的 Fe 含量不断增高,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 在可见光区 300~400nm 范围内吸收能力不断增强,但是随着 Fe 含量继续不断增高,在 0.05~0.50mol/L 范围内,本来处于 340~360nm 处的紫外吸收峰不断下降,在可见光区

400~600nm 的吸收峰要归因于光照条件下,Fe₂O₃ 释放出更多光生电子,340~360nm 处的紫外吸收峰的下降是因为过量的 Fe₂O₃ 阻挡了 TiO₂NTs 的孔径,使得 TiO₂NTs 的比表面积减小,紫外光条件下吸收能力少许下降。

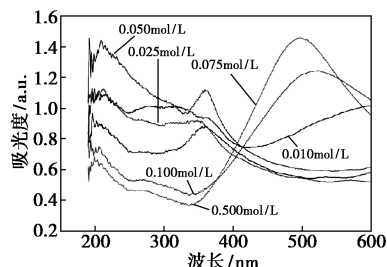


图 4 硝酸铁掺杂浓度不同对 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 光吸收能力的影响

2.5 CO 产率分析

在光催化,硝酸铁掺杂浓度不同条件下,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 CO 产率曲线见图 5。从图可以看出,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 CO 产率随着硝酸铁掺杂浓度的提高呈上升态势,硝酸铁掺杂浓度为 0.075mol/L 制得的 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 具有最高的 CO 产率,在光催化 3h 条件下,CO 产率达到 $140 \times 10^{-6}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,比 TiO₂NTs 的产率提高了约 8 倍。

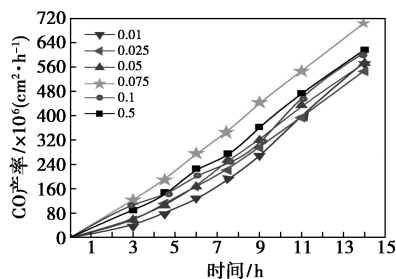
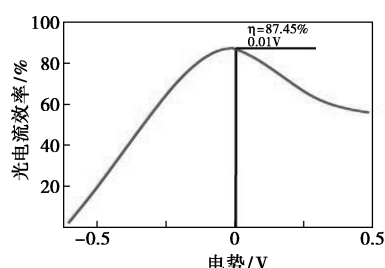


图 5 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的 CO 产率曲线图

2.6 光电流效率分析

在光照强度为 $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 条件下,N-FeO_x/TiO₂NTs 的光电流效率曲线见图 6。从图可以看出,N 掺杂、硝酸铁掺杂浓度为 0.075mol/L,制得的 N-Fe₂O₃/TiO₂NTs,反应电压接近 0V (Ag/AgCl 为参比电极)条件下,N-Fe₂O₃/TiO₂NTs 的光电流效率可达到 87.45%。这表明 N 和 Fe₂O₃ 共掺催化还原 CO₂ 有 2 个极大的优点,一是使得光电催化还原 CO₂ 可以在更低的电压甚至是纯光照条件下就可以完成,克服了 CO₂ 还原过程中过大的电势;二是提高了 TiO₂ 本身捕获光子的能力,激发出更多光生电子,反应速率提高,还原产物产量增加。

图6 $N\text{-FeO}_x/\text{TiO}_2$ NTs 的光电流效率曲线图

另外,光催化还原机理为半导体型光催化剂吸收入射光子,产生电子-空穴对,一部分电子和空穴在半导体表面迅速转移,与电极表面的反应物分子反应,另一部分电子和空穴在未转移出半导体时就发生自复合反应,消减了参与反应的电子数量^[18-19], $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 有如此优异的催化还原 CO_2 特性,一是 Fe_2O_3 作为一种半导体,有良好的吸光特性,使同样光强的光照射在其上所能激发出的光生电子数量远远大于仅由 TiO_2 所激发出的光生电子量;二是 N 原子由于其 $2p$ 轨道较高于氧原子的 $2p$ 轨道, N 原子掺杂到 TiO_2 后形成 $\text{Ti}-N$ 键,使得 TiO_2 本身的价带键能提高,继而减小其禁带宽度,使得其吸光范围红移。

3 结论

Fe 与 N 成功负载于 TiO_2 NTs 上,制得 $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs。硝酸铁掺杂浓度为 0.075mol/L 制得的 $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 在可见光区具有卓越的吸光能力,其吸光度为纯 TiO_2 NTs 的 4 倍,在 500nm 左右最高吸光度为 1.5Abs ;在光催化 3h 条件下, $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 的 CO 产率达到 $140 \times 10^{-6}/(\text{cm}^2\text{h})$;在 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 光照,反应电压接近于 0V (Ag/AgCl 为参比电极)条件下, $N\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTs 的电流效率达到 87.45% 。

参考文献

[1] Hara K, Kudo A, Sakata T. Electrochemical reduction of high pressure carbon dioxide on Fe electrodes at large current density[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 386(1): 257-260.

[2] Łukaszewski M, Siwek H, Czerwiński A. Electrosorption of carbon dioxide on platinum group metals and alloys—a review [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(6): 813-827.

[3] Qin S, Xin F, Liu Y, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 in methanol to methyl formate over CuO-TiO_2 composite catalysts[J]. Colloid Interface Sci, 2011, 356(1): 257-261.

[4] 梅长松, 钟顺. 负载金属对 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂结构与催化性能的影响[J]. 化学学报, 2005, 63(19): 1789-1794.

[5] Zhang X V, Martin S T, Friend C M, et al. Mineral-assisted pathways in prebiotic synthesis: photoelectrochemical reduction of carbon(+IV) by manganese sulfide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(36): 11247-11253.

[6] Roy S C, Varghese O K, Paulose M, et al. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons [J]. Acs Nano, 2010, 4(3): 1259-1278.

[7] Kočí K, Matějů K, Obalová L, et al. Effect of silver doping on the TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2010, 96(3): 239-244.

[8] Krejčíková S, Matějová L, Kočí K, et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2012, 111(2): 119-125.

[9] Xie S, Wang Y, Zhang Q, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O : significant enhancement of the activity of Pt-TiO_2 in CH_4 formation by addition of MgO [J]. Chemical Communications, 2013, 49(24): 2451-2453.

[10] Yu J, Low J, Xiao W, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(25): 8839-8842.

[11] Dey G R, Pushpa K K. Formation of different products during photo-catalytic reaction on TiO_2 , suspension in water with and without 2-propanol under diverse ambient conditions[J]. Research on Chemical Intermediates, 2007, 33(7): 631-644.

[12] Woolerton T W, Sheard S, Reisner E, et al. Efficient and clean photo-reduction of CO_2 to CO by enzyme-modified TiO_2 nanoparticles using visible light [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(7): 2132-2133.

[13] Nakada A, Koike K, Nakashima T, et al. Photocatalytic CO_2 peduction to formic acid using a Ru(II)-Re(I) supramolecular complex in an aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(4): 1800-1807.

[14] Kuhl K P, Hatsukade T, Cave E R, et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(40): 14107-14112.

[15] Ganesh I. Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: fundamental challenges and opportunities (a review)[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 31(2): 221-257.

[16] Liu Y, Huang B, Dai Y, et al. Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO_4 photocatalyst [J]. Catalysis Communications, 2010, 11(3): 210-213.

[17] Wong K Y, Chung W H, Lau C P. The effect of weak brönsted acids on the electrocatalytic reduction of carbon dioxide by a rhenium tricarbonyl bipyridyl complex[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 453(1/2): 161-170.

[18] Kočí K, Matějů K, Obalová L, et al. Effect of silver doping on the TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2010, 96(3): 239-244.

[19] Qiao J, Liu Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 43(2): 631-675.

收稿日期: 2017-11-02

修稿日期: 2018-01-19