文章编号：1001-3555(2011)06-0563-06

Pt(Cu)-CdS/钛酸纳米管光催化转化 CO_2 和 H_2O 的研究

张传照，陈　威，李曹龙，贺学智，袁　坚[1)]，上官文峰
（上海交通大学　机动学院燃烧与环境技术中心，上海 200240）

摘　要：以商业 P25 为前躯体，用强碱水热超声法合成钛酸纳米管(TiNT)，以其为载体采用离子交换法制备 CdS 复合钛酸纳米管(CdS/TiNT)，再用浸渍法负载共催化剂 Pt 或 Cu. 对上述样品进行光催化转化 CO_2 和 H_2O 的实验研究，并采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、比表面分析(BET)等测试方法对催化剂的形貌、晶相、吸光性和比表面等物理性能进行表征. 结果表明：钛酸纳米管 TiNT 的比表面积达到 274.6 m^2/g，为 P25 的四倍多. 经 CdS 复合后的 CdS/TiNT 剂具有可见光响应. 光催化转化二氧化碳和水蒸气的主要产物为 CO 和 CH_4，负载 Pt 或 Cu 后的 Pt(Cu)-CdS/TiTNT 其 CO 的产率(0.32 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$)是负载前的 1.5 倍，$CH_4$ 的产率(0.13 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$)则提升了近 3 倍.

关　键　词：光催化；CO_2；甲烷；钛酸纳米管
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

能源危机和环境恶化严重威胁着人类的可持续发展，由于大气中温室气体含量的不断增加导致的全球气候变暖，已被列为人类面临的最严峻的环境问题之一，近年来，随着低碳经济概念的提出，二氧化碳的减排、转化、捕集和存储逐渐成为研究的热点[1-3]. 在室温和常压下，借助半导体光催化剂催化转化二氧化碳制备碳氢化合物[4-6]，被认为是最有研究价值和发展前景的方法之一. 研究者已经发现以 TiO_2 或者金属(Pt，Cu，Ag，Ru 等)负载的 TiO_2 为光催化剂[7-11]，能够将二氧化碳和水转化为甲烷和(或)甲醇等有机燃料，对 TiO_2 的尺寸和形貌控制，能够影响反应物的吸附和传输以及对光的吸收能力，从而对其光催化性能起着重要作用. TiO_2 纳米管比表面积较大，具有较高的吸附能力和良好的选择性，其非封闭型结构有利于负载或置入其它功能性基团及活性成分[12]，因此，在光催化、传感器、光电化学、太阳能电池等方面有广泛用途. 但是 TiO_2 的能带间隙为 3.2 eV，只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光. 窄带系半导体 CdS 的带宽为 2.42 eV[13]，能有效吸收可见光，同时其导带位置比 TiO_2 高，将 CdS 与 TiO_2 复合不仅可以扩大 TiO_2 的光谱响应范围，同时可以减少光生电子-空穴的复合几率，提高光催化剂的量子效率[14-15]. 前期实验研究表明，Pt 共负载的 CdS/TiNT 具有非常好的光催化分解水制氢性能[15]，我们进一步将 Pt(Cu)-CdS/TiTNT 用于光催化转化 CO_2 和 H_2O，并研究了不同共负载条件下的光催化特性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

定量称取氢氧化钠(NaOH，A. R，平湖化工试剂厂)配置 10 mol/L 的氢氧化钠水溶液. 将 1.5 g P25 加到 150 mL 10 mol/L 的 NaOH 水溶液中，搅拌分散后超声 2 h，然后转移到 200 mL 聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中于 150 ℃反应 24 h. 水热反应完毕后，倒掉上层清液，将沉淀物用 0.1 mol/L的 HCl 溶液洗涤后抽滤，再用去离子水洗涤至 pH = 7，然后加入适量去离子水 50 ℃超声 6 h，将最后的产物放于烘箱中 90 ℃干燥 6 h，即得钛酸纳米管(TiNT). 取 1 g TiNT 置于 100 mL 0.2 mol/L 的醋酸镉($Cd(CH_3COO)_2$)溶液中离子交换超声 12 h 后，再用 10 000 r/min 的转速离心分离，取沉淀物再滴加 100 mL 0.2 mol/L 的硫脲(NH_2CSNH_2)溶液于 90 ℃恒温油浴磁力搅拌 2 h，静置 12 h 后倒掉

收稿日期：2011-10-03；**修回日期：**2011-11-11.
基金项目：国家自然基金(51072116).
作者简介：张传照，男，生于 1986，硕士生.
1）通讯联系人，E-mail：janeyuan@sjtu.edu.cn.

上层清液，取下层淡黄色沉淀物用去离子水洗涤抽滤，在150 ℃烘干即得CdS/TiNT复合光催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品的晶体结构采用日本理学公司的D/max-2200/PC型X射线衍射仪测定. 测试条件为CuKα辐射，管压40 kV，管流20 mA，扫描速度为6°/min，扫描范围$2\theta = 5° \sim 65°$. 样品的形貌采用日本电子株式会社JEM-2010分析型透射电子显微镜(TEM)或JEM-2100F高倍透射电子显微镜(HR-TEM)观测，加速电压为200 kV，观察前将少量样品在无水乙醇中超声分散10 min后滴2~3滴于铜网上. 采用日本岛津的UV-2450型紫外可见分光光度计测定粉末样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS)，采用$BaSO_4$为参比标准白板，利用Kubelka-Munk方法把实验测得的漫反射率(Reflectance)转化为吸光率(Absorbance)，得到紫外可见漫反射光谱. 采用美国Quantachrome Instruments公司的NOVA 1000型气体吸附仪测试样品的比表面积(BET)，吸附标准气体为高纯N_2，样品分析温度为77 K.

1.3 助催化剂的负载

采用湿式浸渍法对催化剂进行分别负载1%的Pt和0.5%的Cu. 取一定量(1 g)的CdS/TiNT催化剂样品于烧杯中，加入50 mL的去离子水，磁力搅拌让其分散均匀，再分别加入一定量(10 mL)的二亚硝基二氨铂($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$)(1 mg/mL)溶液或硝酸铜($Cu(NO_3)_2$)(0.01 mol/L)溶液，经过90 ℃恒温水浴磁力搅拌分散数小时，待溶剂蒸发完全后150 ℃烘干后研磨，取一定量样品(1 g)于石英反应器中，先在空气气氛下250 ℃处理2 h，再通入5%的H_2/N_2，流量30 mL/min，250 ℃还原4 h后得1% Pt(0.5% Cu)-CdS/TiNT.

1.4 光催化性能研究

样品的光催化转化二氧化碳和水蒸气的性能测试均在自制的顶部照射式石英反应器中进行，将

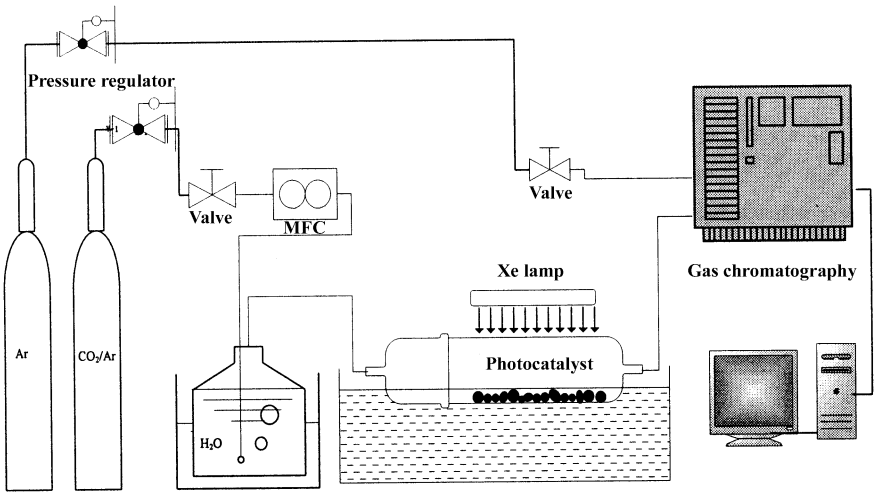

图1 连续光催化还原CO2和H2O蒸汽催化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of reaction setup

0.3 g的样品平铺于石英反应器底部(面积约为6 cm^2)，通入5%的CO_2/Ar，经过水汽发生器，以20 mL/min的流量对反应器进行吹扫1 h后，将流量控制为2.5 mL/min稳定流入反应器，采用北京畅拓科技有限公司PLS-SXE300UV型氙灯(300 W)作为模拟太阳光源连续照射，反应后气体成分由上海华爱色谱公司的GC-9560型气相色谱分析仪FID检测器和TCD检测器进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 TEM和BET分析

图2为钛酸纳米管(TiNT)的HRTEM图(a、b)、和Pt-CdS/TiNT(c)的TEM图. 由图2a可以看出，商业P25在强碱条件下水热处理后得到的产物为钛酸纳米管(TiNT)，且成管率高，管径分布均一，末端开口，为直线型，无明显缠绕. 纳米管的壁厚(图b)为1~2 nm，内径为3~5 nm，外径为6~10 nm. CdS复合后，样品的电镜形貌没有明显变化，说明在复合过程中没有对TiNT的结构造成破坏. 图2c与2a相比可以看出，纳米管的表面或内部均匀负载有圆形或者近圆形的黑色粒子，颗粒的粒径为3 nm左右，且分散良好，根据其衬度判断应为Pt颗粒.

比表面积是半导体光催化剂的重要物理特性，

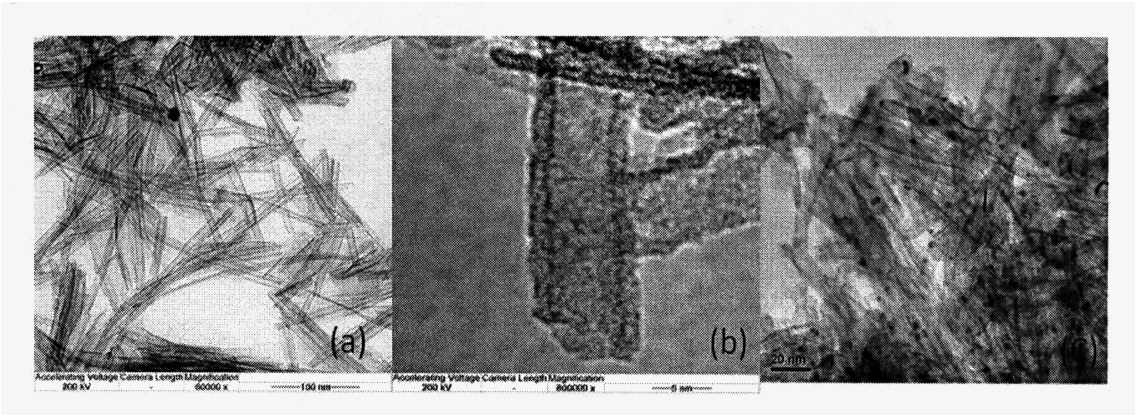

图 2 不同样品的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 2 TEM image of (a) TiNT, (b) HRTEM image of TiNT, and (c) TEM image of Pt-CdS/TiNT

一般也是影响光催化活性的重要因素. 经测试 TiNT 的比表面积为 274.6 m^2/g, 为商业 P25 比表面积的 4 倍多, 这有利于吸附 CO_2 和 H_2O, 提高反应效率.

2.2 XRD 分析

图 3 为实验样品的 XRD 图, 与 P25 相比, TiNT 的衍射峰发生了明显变化, P25具有的锐钛矿(A)

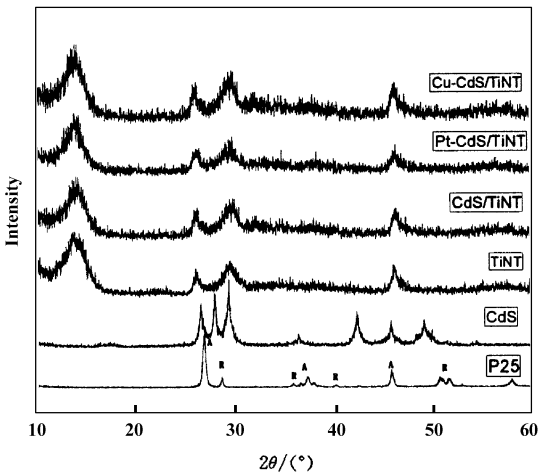

图 3 样品的 XRD 衍射图谱

Fig 3 XRD patterns of samples

和金红石(R)相在强碱水热反应后消失, 转变成钛酸纳米管的单斜晶相, 经物相检索, 该特征衍射峰应归属于 $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ (JCPDS No. 47-0124)[16]. CdS/TiNT 的特征峰主要表现为 TiNT 的特征峰, 而 CdS 特征峰不明显, 这是由于离子交换法复合的 CdS 的量非常有限或结晶不完全造成的, 如果交换发生在 TiNT 管内, 则由于限域作用 CdS 的颗粒会较小而看不到相应的 XRD 衍射峰. Pt-CdS/TiNT 和 Cu-CdS/TiNT 的 XRD 衍射峰与 CdS/TiNT 的特征峰基本一致, 这一方面由于 Pt 和 Cu 的负载量很少, 另一方面也说明了 Pt 和 Cu 在催化剂的表面负载均匀, 且颗粒度很小, 没有发生局部团聚, 这也与图 2(c)相一致.

2.3 UV – VIS 漫反射吸收光谱分析

实验样品在 230 ~ 850 nm 范围内的 UV-vis 漫反射吸收光谱如图4所示. 从图中可以看出, TiNT

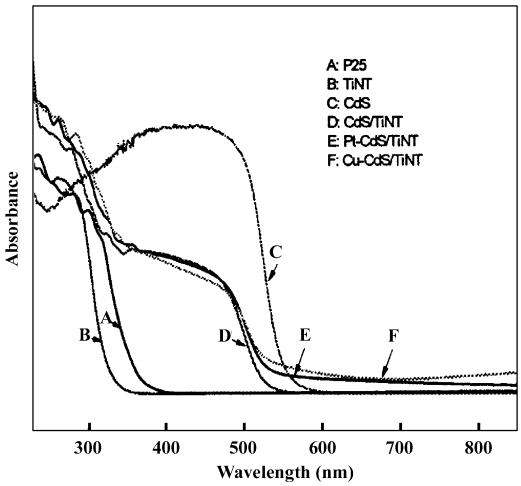

图 4 样品紫外-可见漫反射吸收图谱

Fig. 4 UV-vis absorbance spectra of samples

的吸收边与 P25 近似, 在 350 nm 附近; 而 CdS 的吸收边在 550 nm 附近, 表明其对可见光有很好的吸收; 复合光催化剂 CdS/TiNT 的吸收光谱出现了二次吸收, 其中 350 ~ 500 nm 之间的吸收应归于 CdS, 证明了复合光催化剂 CdS-TiNT 中 CdS 相的存在; 与 CdS/TiNT 相比, Pt-CdS/TiNT 和 Cu-CdS/TiNT 的吸收光谱的吸收边略有红移与拖尾, 归因于表面共负载催化剂 Pt 或 Cu 的吸收.

2.4 光催化剂活性评价

为了证明反应产物是由光催化还原二氧化碳和水蒸气得来, 在催化剂评价之前, 进行了空白对照试验. 在无光照或无催化剂的条件下, 二氧化碳和

水蒸气不发生反应. 图5, 图6为所制备的催化剂样品光催化转化二氧化碳和水蒸气所得产物随时

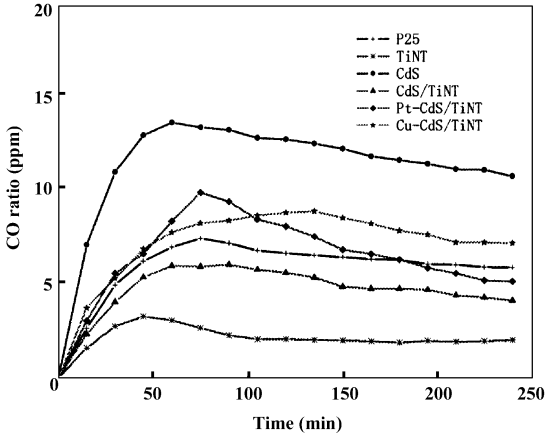

图5 不同催化剂产CO活性

Fig. 5 Production rate of CO on various catalysts

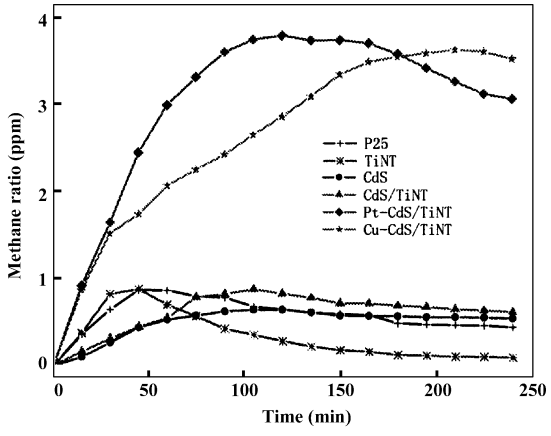

图6 不同催化剂产甲烷活性

Fig. 6 Production rate of CH_4 on various catalysts

间的变化曲线图, 主要催化产物为CO和CH_4. 所有制备的催化剂样品光催化反应后, 按照CO产率高低顺序的排列为: CdS > 0.5% Cu-CdS/TiNT > 1% Pt-CdS/TiNT > P25 > CdS/TiNT > TiNT. 说明CdS对CO生成的选择性比较强, 另外从图中可以看出, CdS、CdS/TiNT 、Pt-CdS/TiNT、Cu-CdS/TiNT的CO产率均成缓慢下降的趋势, 这可能与硫化镉的光腐蚀性相关, 而Pt-CdS/TiNT的CO产率的快速降低, 与Pt对一氧化碳的吸附而导致的Pt基催化剂中毒这一特性相符. 图6为所制备的样品光催化CH_4产率图, 其中, Pt-CdS/TiNT的甲烷起始产率最高, 说明负载Pt对甲烷的选择性高, 随后的催化活性逐渐降低应该与Pt的CO中毒有关; 而Cu-CdS/TiNT产甲烷的活性则是缓慢提升后趋于稳定. 综合图5和图6, CdS和TiNT复合以后, 其CO的产率较TiNT提高了近一倍, 但只有纯CdS的一半左右, 而甲烷的产率比TiNT提高了近5倍, 也是纯CdS的1.2倍左右. 在负载1% Pt后, Pt-CdS/TiNT的CO最高产率是CdS/TiNT的1.8倍, CH_4的最高产率提高了近3倍, 但当其活性达到最高值后, 呈现逐渐下降的趋势. 测试结果表明, 负载0.5% Cu的活性与负载1% Pt效果相当. 另外, CO的产率要大于甲烷, 说明了二氧化碳和水蒸气在光照条件下更容易被催化还原成CO.

2.5 反应机理讨论

在半导体催化剂上进行的光催化反应主要包括三个步骤: 光子的吸收; 光生电子-空穴对的分离及光生载流子向光催化剂表面催化反应活性位的迁移; 光催化剂表面进行化学反应. 光催化转化CO_2和H_2O也不例外, 首先催化剂吸收能量大于其能带间隙的光子, 产生激发电子和空穴对, 电子和空穴分离后转移至催化剂表面与表面吸附的CO_2和H_2O发生化学反应[17]. 但到目前为止, 光催化转化CO_2和H_2O的反应过程还不十分明了[1, 5, 18], 其中可能进行的反应式是:

$$2H_2O + 4h^+ \longrightarrow 4H^+ + O_2 \tag{1}$$

$$CO_2 + e^- \longrightarrow CO_2^- \tag{2}$$

$$CO_2^- + H^+ + e^- \longrightarrow HCOO^- \tag{3}$$

$$HCOO^- + H^+ \longrightarrow CO + H_2O \tag{4}$$

$$CO_2(aq.) + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCOOH \tag{5}$$

$$HCOOH + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCHO + H_2O \tag{6}$$

$$HCHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3OH \tag{7}$$

$$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_4 + H_2O \tag{8}$$

其中 e^- 和 h^+ 是光生电子和空穴.

反应开始时，H_2O 与光生空穴结合产生 H^+ 和 O_2，为后续反应提供 H^+ 源. CO_2 与 H^+ 和 e^- 经过多步反应产生 CO、CH_4、HCOOH 和 CH_3OH 等物质. 将 CO_2 转变为 CO 需要 2 个 H^+ 和 2 个 e^-，而将 CO_2 转化为 CH_4 则需要 8 个 H^+ 和 8 个 e^-，且其中要经过多步转变，因此 CO 相比 CH_4 更容易生成，这也与实验当中 CO 的产率要大于 CH_4 的产率相符. 然而在反应产物中未检测出生成的 O_2，这是因为 O_2 容易被催化剂吸附，且样品比表面积较大，氧吸附更为严重，也可能是由于连续流动式反应产生的气体得不到累积造成 O_2 量低于 TCD 检测器的检测限. CdS/TiNT 综合催化效率提高，一方面因为表面 CdS 拓展了 TiNT 对光的吸收，提高了光利用率，另一方面应归于 CdS 与 TiNT 的协同效应，CdS 半导体的禁带较窄，而且导带能级比 TiO_2 的高，复合后两种半导体的禁带发生交迭，光激发产生的空穴留在 CdS 的价带，电子则跃迁到 TiO_2 的导带上，从而提高光催化剂的电荷分离率，抑制了光生电子和空穴的复合[19, 20]. Pt(Cu)在催化剂表面负载后，促使光生电子向其迁移从而抑制了电子-空穴的复合，使其光催化活性进一步提高.

3 结　　论

用碱水热合成法制备了钛酸纳米管 TiTNT，用离子交换法制备了 CdS 复合的 CdS-TiTNT，并共负载催化剂 Pt 或 Cu. TiNT、CdS/TiNT 以及 Pt(Cu)-CdS/TiNT 均具有光催化转化 CO_2 和 H_2O 的能力，主要反应产物为 CO、CH_4 等，但催化活性有明显差异. TiNT 复合 CdS 之后，CdS 与钛酸纳米管的协同效应使光催化的活性明显提高. 进一步负载 Pt 或 Cu 后，CO 的产率是负载前的 1.5 倍，CH_4 的产率提升了近 3 倍，同时，催化剂的寿命延长.

参考文献：

[1] Gabriele C, Siglinda P. *Catal. Today* [J], 2009, **148**: 191 – 205

[2] Oomman K V, Maggie P, *et al. Nano Lett.* [J], 2009, **9**(2): 731 – 737

[3] Nada M D, Baiju K V, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2011, **133**: 3 964 – 3 971

[4] Dey G R. Nat J. *Gas Chem.* [J], 2007, **16**: 217 – 226

[5] Somnath C R, Oomman K V, *et al. Acsnano.* [J], 2010, **4**(3): 1 259 – 1 278

[6] William C C, Christoph F, *et al. Science* [J], 2010, **330**: 1 797 – 1 801

[7] Hong Yi-juan(洪益娟), Zhang Qin-hu i(张钦辉), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2011, **25**(1): 84 – 89

[8] Li Jin-li(李锦丽), Fu Nin(付　宁), *et al. Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2010, **26**(12): 2 175 – 2 181

[9] Congjun W, Robert L T, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* [J], 2010, **1**: 48 – 53

[10] The-Vinh N, Jeffrey C. S. W, *et al*, *Catal. Comm.* [J], 2008, **9**: 2 073 – 2 076

[11] Ying L, Wei-Ning W, *et al. Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2010, **100**: 386 – 392

[12] Zhang Qing-hong(张青红), Gao Lian(高　濂), *et al. Acta Chim. Sinica* (化学学报)[J], 2002, **60**(8): 1 439 – 1 444

[13] Petr P, Ondrej K, *et al. J. Colloid Interface Sci.* [J], 2011, **360**: 574 – 579

[14] Yang Yue(杨　岳), Huang Bi-chun(黄碧纯), *et al. Chinese J. Environ. Eng.* (环境工程学报)[J], 2010, **4**(2): 398 – 402

[15] Caolong L, Jian Y, *et al. Int. J. Hydrogen Energy* [J], 2010, **35**: 7 073 – 7 079

[16] Li Hai-long(李海龙), Luo Wu-lin(罗武林), *et al. Spectro. Spcctral Anal.*(光谱学与光谱分析)[J], 2009, **29**(6): 1 623 – 1 626

[17] Mudar A A, Chun H, *et al. Catal. Today* [J], 2011, **175**: 256 – 263

[18] Cho-C L, Chung-H H, *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells* [J], 2007, **91**: 1 765 – 1 774

[19] Chen Xiao-hui(陈晓慧), Liu Li-fen(刘丽芬), *et al. Photographic Science and Photochemistry.*(感光科学与光化学)[J], 2007, **25**(2): 89 – 101

[20] Takayuki H, Keiko S, Isao K. *J. Colloid Interface Sci.* [J], 2001, **244**: 262 – 265

Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2O on Pt(Cu)-CdS/Titanate Nanotube

ZHANG Chuan-zhao, CHEN Wei, LI Cao-long, HE Xue-zhi, YUAN Jian[1)], SHANGGUAN Wen-feng
(*Research Center for Combustion and Environment Technology*, *Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai* 200240, *China*)

Abstract: Titanate nanotube (TiNT) was made from commercial titanium dioxide powder (P25, Degussa) through hydrothermal- ultrasonic method. Then CdS combined TiNT was prepared via simple ion exchange. Co-catalyst Pt or Cu was loaded by wet impregnation method. The photocatalytic reduction of CO_2 and H_2O vapor on the catalysts was investigated at room temperature and atmospheric pressure. The morphology, crystal structure, photon absorption property and surface area of synthesized samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis DRS and BET, etc. The experiment result shows that the specific surface area of titanate nanotube is 274.6 m^2/g, which is 4 times more than that of P25. The main photocatalytic products on CdS/TiNT are carbon monoxide and methane. After loaded with Pt or Cu, the yield of carbon monoxide (0.32 umol · h^{-1} · g_{Ti}^{-1}) is almost 1.5 times of the yield of CdS/TiNT and the yield of methane (0.13 umol · h^{-1} · g_{Ti}^{-1}) is increased about 3 times compared with that of samples without Pt or Cu loading.

Key words: photocatalysis; carbon dioxide; methane; titanate nanotubes