文章编号：1001-3555(2014)03-0268-07

Ni/Zn/Cr 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究

李炳杰，吴志坚，陈 澍，上官文峰，袁 坚*
（上海交通大学 机械与动力学院燃烧与环境技术中心，上海 200240）

摘要： 以共沉淀法合成的 Ni/Zn/Cr 系层状金属氢氧化物(LDHs)经不同温度焙烧获得相应的复合金属氧化物，利用 XRD、TG、XPS、TEM、BET 和 UV-Vis 等表征手段对所制备样品的结构、组成、形貌以及吸光特性等进行了分析，并考察了样品在常温常压下光催化还原 $CO_2(g)+H_2O(g)$ 的性能. 结果表明，以 Ni/Zn/Cr-LDHs 为前驱体经 500 ℃焙烧后可得到晶粒尺寸小、分散均匀度高的多相复合金属氧化物，主晶相为纳米尺度的 NiO、Cr_2O_3、$ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$，在这些金属氧化物的协同作用下，样品表现出较好的光催化还原二氧化碳活性，主产物为 CH_4 和 CO.

关键词： 二氧化碳；光催化；LDHs；甲烷
中图分类号： O643.32 **文献标志码：** A

储量有限的化石能源及其燃烧产生的污染性气体，使人类面临着日益严峻的能源危机和环境问题，其中，温室效应正引起越来越多的国家的重视. 联合国政府间气候变化专门委员会的研究报告指出，到 2050 年的 CO_2 排放量需要比 2000 年减少 50% ~80%，才能使 CO_2 浓度稳定在 350 ~ 400 ppm，将全球温度升高控制在 2.0 ~ 2.4 ℃[1-2]，CO_2 减排及再利用技术则成为实现这一目标的关键，其中利用光催化技术还原二氧化碳制备碳氢燃料是近年来的研究热点之一.

有效地分离光生电子-空穴对，降低两者的复合机率是对光催化反应过程进行动力学控制的重要目标之一. 层状双金属氢氧化物(LDHs)通式为 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$，其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为 2 价及 3 价阳离子，构成层板，A^{n-} 为 n 价阴离子位于层间，m 为层间水的数量. LDHs 这种独特的结构及其层板元素的可调节性，使其在一定条件下可以作为半导体催化剂应用于光催化领域[3-5]，由光激发产生的电子和空穴可通过层板传输达到有效分离. 同时，LDHs 的层状结构类似于一个微反应场，有利于层间水和 CO_3^{2-} 等阴离子的氧化还原，因而有可能获得高的光催化活性.

一些研究中也报导了 Ni/Al/Cu[6]、Ni/Al[7]、Ni/Ti[8] 和 Mg/Zn/In 等[9] LDHs 作为前驱体经过焙烧后可得到复合金属氧化物，因为不同金属元素在 LDHs 层状结构上的有序排列和均匀分布，使得焙烧后形成的金属氧化物分散度高，颗粒不发生团聚[10]，晶粒尺寸小，光生电子和空穴迁移到表面的距离缩短，降低了载流子的复合机率，同时，大的比表面积提供了更多的反应吸附位和活性位，因此，采用这种方法制得的复合氧化物通常也具有较高的光催化活性.

ZnO 是较早被研究的半导体光催化剂之一，且含 Zn^{2+} 的 LDHs 通常具有较好的结晶度. Ni^{2+} 作为 LDHs 结构中的 M^{2+}，能增强样品在紫外区的吸收[6]. 而 Cr^{3+} 可能通过氧桥与 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 连接，使得样品在可见光下发生金属与金属的电荷转移(MMCT)从而拓宽催化剂的光响应范围[11]. 因此，我们选取 Ni、Zn 和 Cr 作为层板元素，以共沉淀法合成的 Ni/Zn/Cr-LDHs 为前驱体，制备了相应的复合金属氧化物，同时以柠檬酸配合法制备的样品作为对比，在常温常压下，对所有样品进行了气相光催化还原 CO_2 性能的评价.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Ni/Zn/Cr-LDHs 及其复合氧化物的制备：称取

收稿日期： 2014-01-09；**修回日期：** 2014-01-25.
基金项目： 国家自然科学基金(51072116)，上海市国际合作项目(12160705700).
作者简介： 李炳杰(1989-)，男，硕士研究生.
* 通讯联系人，E-mail：janeyuan@sjtu.edu.cn.

3.71 g Na_2CO_3 溶于 250 mL 去离子水中，记为溶液 A；称取 8 g NaOH 配成 200 mL 溶液，记为溶液 B；移液管分别移取 1 mol/L 的 $Ni(NO_3)_2$、$Zn(NO_3)_2$、$Cr(NO_3)_3$ 各 30 mL、10 mL 和 20 mL 混合均匀，记为溶液 C. 将溶液 C 通过分液漏斗逐滴缓慢加入强磁力搅拌下的溶液 A，同时手动滴加溶液 B 调节 pH 值稳定在 10. 溶液 C 滴加完毕后，继续强磁力搅拌 2 h，期间需要滴加适量溶液 B 保持 pH = 10. 最后将悬浊液移入三口烧瓶 80 ℃油浴回流 22 h，取出用去离子水洗涤抽滤，80 ℃干燥过夜，即可得到 Ni/Zn/Cr-LDHs，其中 Ni∶Zn∶Cr 摩尔比为 3∶1∶2，记为 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs.

称取适量 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 于坩埚内，放入马弗炉中分别在 200、300、400、500、600 和 700 ℃下焙烧 6 h，然后自然冷却降温，取出后用玛瑙研钵研磨均匀，得到相应的复合金属氧化物，记为 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs.

$Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 样品的制备(柠檬酸配合法)：称取 6.917 g 过量的 $C_6H_8O_7\cdot H_2O$ 于烧杯中，完全溶解后用量筒加入 0.08 mol/L 的 $Ni(CH_3COO)_2$ 共 75 mL，用移液管加入 1 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 和 $Cr(NO_3)_3$ 各 2 mL 和 4 mL，80 ℃水浴搅拌直至溶液粘稠，转移至坩埚中马弗炉 350 ℃下焙烧 1 h，取出研磨后铺在 Al_2O_3 板上 700 ℃焙烧 2 h，再取出研磨后重复焙烧一次.

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用日本 Rigaku D/max 2200/PC 型 X 射线衍射仪测定，Cu 靶(CuKα，λ = 0.154178 nm)，40 kV/20 mA，扫描角度 5°～75°，扫描速度 6°/min；形貌和晶粒尺寸采用日本电子株式会社 JEM-2010/HT 分析型透射电子显微镜观察；采用日本岛津公司 UV-2450 型双光束紫外可见分光光度计测定催化剂的吸收边，参比标准白板为 $BaSO_4$，原始数据经过 Kubelka-Munk 方法转化得到吸光率；催化剂的比表面积由美国麦克公司 TriStar II 3020 型多通道全自动比表面和孔隙分析仪测定，吸附标准气体为 N_2，分析温度 77 K；催化剂在热处理时的失重情况(TG)通过德国 NETZSCH 公司的 STA449F3 型热重-差热分析仪进行考察，测试条件为空气气氛，测温范围 50～700 ℃，升温速率 10 ℃/min.

1.3 CO_2 光催化还原反应

催化剂的光催化还原 CO_2 反应在自制的测试系统上进行[12]. 100 mg 催化剂被平铺于催化反应器中心处直径 16 mm 的圆形区域内，由质量流量计控制的 5% CO_2+95% Ar 混合气以一定流量经过水汽发生器和反应器后进入气相色谱分析仪. 测试过程中流量为 2.5 mL/min，水汽发生器温度 80 ℃，反应器温度 30 ℃，光源为 300 W 紫外增强型氙灯(北京泊菲莱科技有限公司 PLS-SXE300UV)，气相色谱检测器包括 FID 检测器和 TCD 检测器(上海华爱色谱公司 GC-9560 型气相色谱分析仪)，每隔 10 min 采集一次数据. 所得数据为对应时刻产物浓度，单位为 ppm，结合流速和催化剂用量可将其转化为以 nmol · g_{cat}^{-1} · h^{-1} 为单位的值，其中 1 nmol = 1×10^{-9} mol. 空白实验时，用 2.5 mL/min 的 100% 氩气代替 5% CO_2 进行反应，其他条件保持不变.

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 为共沉淀法制备的 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 及以其为前驱体在不同温度下煅烧所得样品与柠檬酸配合法所得 Ni/Zn/Cr 复合金属氧化物的 XRD 图谱. 由图可见，共沉淀法制得的 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 显示出等距排列的(003)、(006)和(009)3 个特征衍射峰，为典型的 LDHs 层状结构. 结合 TG 结果(图 2 所示)，$Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 明显表现出 4 个失重阶段：

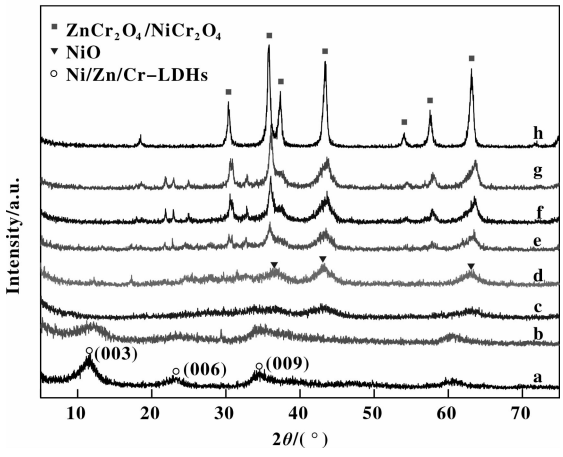

图 1 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs(a)，200 ℃(b)，300 ℃(c)，400 ℃(d)，500 ℃(e)，600 ℃(f)，700 ℃(g)焙烧与柠檬酸配合法(h)所得 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs(a); $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs calcined at different temperature: 200 ℃(b), 300 ℃(c), 400 ℃(d), 500 ℃(e), 600 ℃(f), 700 ℃(g); $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs obtained by Citrate method(h)

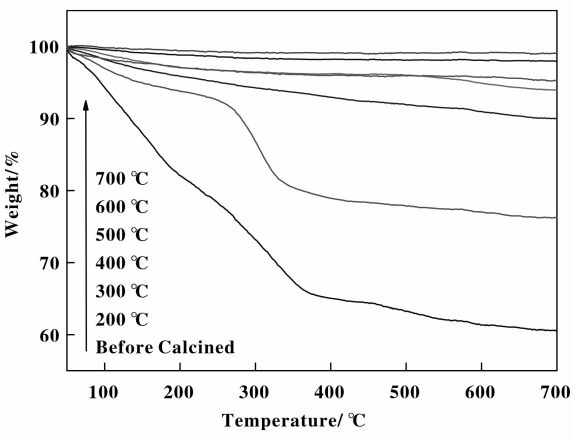

图 2 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 和不同焙烧温度 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 的 TG 图谱

Fig. 2 TG curves of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs and different-temperature obtained $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs

50 ~ 180 ℃为表面吸附水脱除阶段; 180 ~ 250 ℃为层间水脱除阶段; 250 ~ 350 ℃为层板 OH^- 聚合脱水和层间 CO_3^{2-} 分解阶段; 350 ~ 450 ℃为 NO_3^- 的热分解.

与未经焙烧的 LDHs 样品相比, 焙烧温度为 200 ℃的样品在 XRD 图谱上虽能看到(003)、(006)和(009)面对应的特征峰, 但其峰强已大幅减弱, 半峰宽增大, TG 图谱上失重明显减少, 说明此样品的层状结构已部分破坏, 大部分层间水已经脱除. 300 ℃焙烧处理之后,样品仅在 350 ℃之前有少量失重, 说明层间水、层板 OH^- 及层间 CO_3^{2-} 基本脱除或完全分解. 对应样品的层状结构特征峰均已消失, 并有 NiO 出现, 说明 LDHs 结构已经完全破坏, 成为相应的氧化物. 当焙烧温度达到 500 ℃时, $ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$ 开始形成, 温度进一步升高, 对应样品的特征峰位置并未有显著改变, 而且焙烧温度 500 到 700 ℃的样品的 TG 图谱上基本没有失重. 这说明经过 500 ℃的焙烧后, 样品的晶型已不再随温度升高而发生改变, 只是结晶度在进一步提高. 图 1 上没有观察到 Cr_2O_3 和 ZnO 的特征衍射峰. 通过柠檬酸配合法在 700 ℃下制备得到样品为尖晶石相复合金属氧化物, 且结晶度较高.

为了进一步考察 500 ℃焙烧后样品的组分, 对样品进行了 XPS 测试. Ni 和 Cr 的高分辨 XPS 图谱如图 3 所示. 通过对图谱 3a 进行拟合, 在 854.2 eV 和 855.8 eV 处得到两个峰, 分别属于 NiO[13-14] 和 $NiCr_2O_4$[15] 中 Ni(II)的特征峰. 这说明 500 ℃焙烧后样品中的 Ni 主要以 $NiCr_2O_4$ 的形式存在, 同时存在少量的 NiO, 这与 XRD 的结果一致. 通过对 Cr 2p 轨道(图 3b)进行分峰拟合, 样品中的 Cr 也显示出两种存在形式, 其中 576.3 eV 对应于 Cr_2O_3 中 Cr $2p_{3/2}$ 的特征峰[16], 而 579.3 eV 为 Cr (VI)[17], 推测是焙烧后有可能形成高价 Cr(VI)的铬酸盐 Na_2CrO_4. 结合 XRD 结果, 样品经过 500 ℃焙烧后不仅存在尖晶石相的 $NiCr_2O_4$, 同时存在部分的 NiO 和 Cr_2O_3.

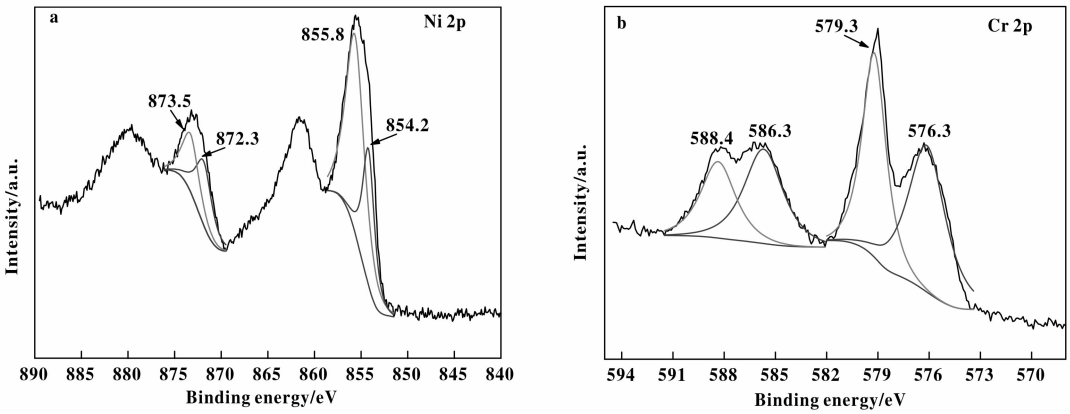

图 3 500 ℃焙烧 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 中 Ni (a)和 Cr(b)的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of Ni(a) and Cr(b) in $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs after calcined at 500 ℃

图 4 为 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 在 500 ℃焙烧前后的 TEM 图. 可见未经过热处理的样品为层层堆叠的片状材料, 片的宽度在 20 nm 左右. 500 ℃焙烧后呈现分散均匀紧密排列的球状颗粒, 粒径分布范围大约为 2 ~ 5 nm.

不同焙烧温度下样品的吸脱附等温线如图 5 所示. 所有样品均显示出 H1 型滞后环, 但经过 400 ℃热处理以后样品的滞后环位置明显降低,且基本

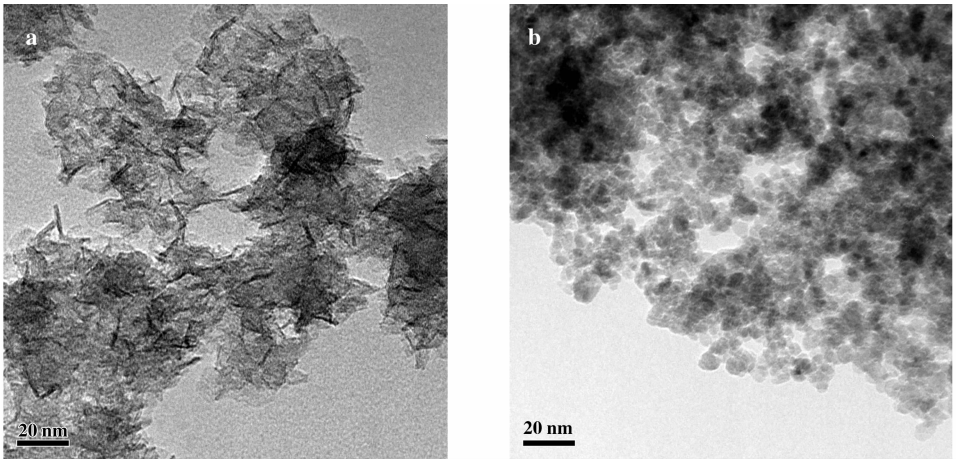

图 4 500 ℃焙烧前后 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs before and after calcined at 500 ℃

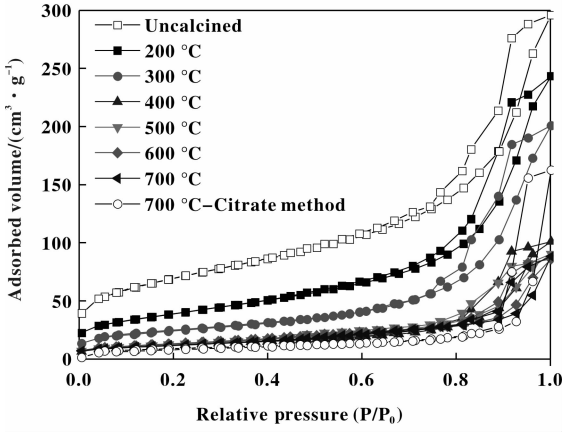

图 5 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 和不同焙烧温度 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 的吸脱附等温曲线

Fig. 5 Adsorption and desorption isotherms of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs and different temperature calcined $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs

重合，说明样品在 400 ℃前后结构发生明显改变. 结合 XRD 和 TG 的分析，400 ℃焙烧后 LDHs 层状结构完全被破坏，复合氧化物已经形成. 因此，200 和 300 ℃样品滞后环的存在是由于样品中仍然存在的 LDHs 的层状结构内有孔径分布相对较窄的孔道结构，400 ℃以上样品的滞后环是 LDHs 高温分解后形成尺寸较均匀的球形颗粒堆叠聚集所致. 表 1 给出了各样品比表面积和平均孔容、孔径的具体数值. 焙烧温度升高，样品层状结构坍塌，导致比表面积和孔容迅速下降. 但 400 ℃及以上温度处理过的样品比表面积和孔容基本不变，反映出其结构保持稳定. 与 700 ℃焙烧的 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 相比，柠檬酸配合法 700 ℃处理得到的样品比表面积偏小，孔容孔径却较大. 而且其滞后环较宽，说明其粒径分布较广导致堆叠后孔径分布不均匀.

表 1 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 和不同焙烧温度所得 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 的比表面积和平均孔容孔径(脱附曲线)

Table1 BET surface, average pore volume and radius of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs and different temperature calcined $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs

Annealing temperature /℃	BET Surface /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Average pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore radius /nm
–	300.7	0.505	3.34
200	139.1	0.350	4.61
300	86.0	0.293	5.90
400	42.0	0.148	6.12
500	46.1	0.128	4.37
600	47.7	0.127	4.94
700	42.0	0.122	5.18
700 (Citrate method)	31.6	0.236	12.27

各样品的紫外-可见漫反射光谱如图 6. 曲线可分为 3 类，分别属于未经焙烧的样品、焙烧温度 200 ~ 400 ℃的样品以及焙烧温度 500 ~ 700 ℃的样品. 这很可能是因为 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 在焙烧过程中主体成分由氢氧化物先转变成一元金属氧化物和尖晶石相氧化物的复合氧化物再转变成尖晶石相氧化物，各物质吸收光谱不同所致. 焙烧前，样品在 410 及 580 nm 处有两个分段吸收区，这是由于可见光诱发氧桥连接的 Zn/Ni-O-Cr 中金属与金属的电荷转移(MMCT)所致[11]. 焙烧后，样品在可见光范围的光响应得到明显的增强. 400 ℃以下焙烧样品的吸收边逐渐向长波段延展，对 250 ~ 350 nm 的光吸收显著增强，这是由于 NiO 和 Cr_2O_3 的出现增强了 O 2p 轨道向 Ni 3d 和 Cr 3d 轨道的电荷转移(LMCT). 500 ℃及以上温度焙烧的样品在 500 nm 以后呈现出一个新的吸收峰，可能来源于高结晶度的混相 $ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$[18]. 总体而言 500 ℃焙烧样品对整个光谱的吸收特性最佳.

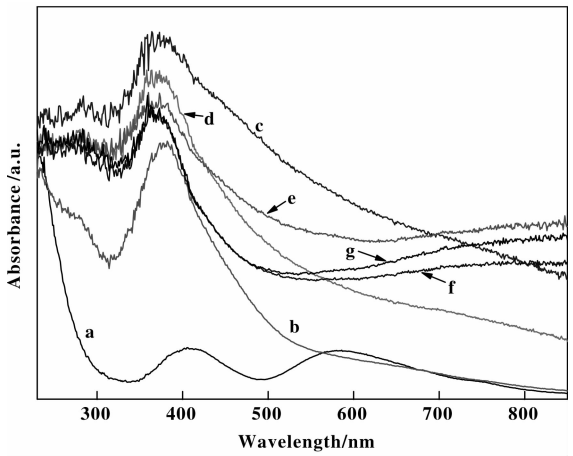

图 6 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 的紫外-可见漫反射图

Fig. 6 UV-Vis DRS spectra of different $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs

a) Uncalcined, b) 200 ℃, c) 300 ℃, d) 400 ℃, e) 500 ℃, f) 600 ℃, g) 700 ℃.

2.2 光催化还原 CO_2 活性测试

对 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDHs 以及不同温度下焙烧得到的 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 及柠檬酸配合法制备的对比样品进行了光催化转化 CO_2 活性测试，结果如图 7 所示. 产物中仅检测到 CH_4 和 CO，没有 H_2 生成. 所有样品均在不通 CO_2 仅通 Ar 和 H_2O 的条件下进行空白实验测定，检测不到 CH_4 和 CO 的生成，说明高温处理并未使催化剂表面出现碳沉积，产物中的 C 来自于 CO_2 中. 500 ℃焙烧过的样品具有最高的 CH_4 和 CO 产率，分别在光照后 1 h 左右达到最大值并保持稳定催化，最大产率分别为 30 nmol · g_{cat}^{-1} · h^{-1} 和 1 700 nmol · g_{cat}^{-1} · h^{-1}.

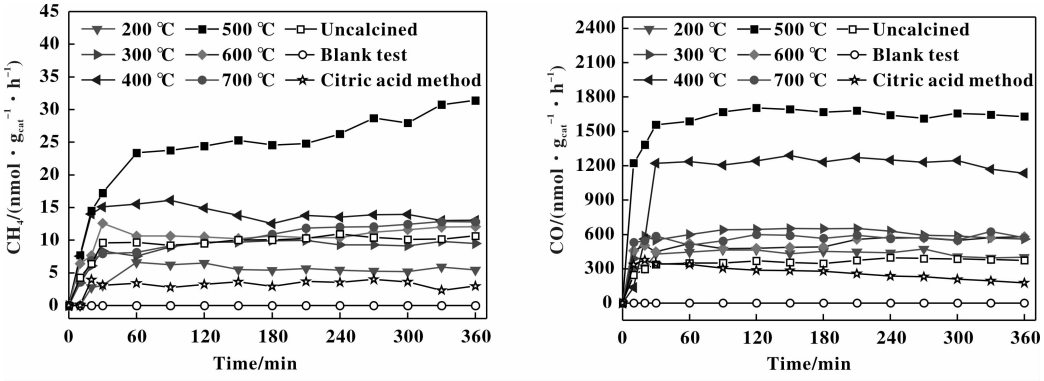

图 7 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs 光催化还原 CO_2 活性对比

Fig. 7 Photocatalytic reducing CO_2 activity of $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs

如前所述，200 ℃焙烧后样品的层状结构遭到很大程度的破坏，样品的结构由层状向块状结构转变，层状结构促进光生电子和空穴有效分离的优点被逐渐弱化，其 CH_4 的产率相比于未焙烧前的样品明显下降. 温度进一步升高，层状结构被完全破坏，样品中 NiO、Cr_2O_3 含量增大且分散变得更加均匀，样品的活性开始上升. 另一方面，随着复合氧化物的结晶度的提高，晶格缺陷的减少使得载流子在催化剂内部复合机率降低，有更多的机会能迁移到外表面参与反应. 焙烧温度高于 500 ℃后，样品中 NiO、Cr_2O_3 逐渐减少，主要成分向尖晶石相 $ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$ 转变，此时样品的 CH_4 产率却有

明显的下降. 400 ~ 700 ℃的 4 个样品比表面积相当，表明产率降低与比表面积无关，并且用柠檬酸配合法制备的纯相 $ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$ 的 CH_4 和 CO 产率最低，说明样品活性高低与样品中的 NiO、Cr_2O_3 及 $ZnCr_2O_4$ 和 $NiCr_2O_4$ 的协同作用有关.

柠檬酸配合法在 700 ℃得到的样品活性低于相同温度下焙烧得到的 $Ni_3Zn_1Cr_2$-LDOs，也说明了由 LDHs 焙烧制备复合氧化物的优势. 另外，为了有效去除柠檬酸带来的积碳，样品必需在 600 ℃以上进行热处理，因此柠檬酸配合法无法制备我们的方法得到的 500 ℃及以下温度焙烧的复合氧化物样品.

3 结论

以 Ni/Zn/Cr-LDHs 为前驱体焙烧可制备出粒径分布均匀、分散度和比表面积较高的 Ni/Zn/Cr 复合金属氧化物，其在以水为还原剂的气相光催化还原 CO_2 反应中产物主要为 CH_4 和 CO. 焙烧温度为 500 ℃时，在结晶度较高的 NiO、Cr_2O_3 和 Zn-Cr_2O_4、$NiCr_2O_4$ 的协同作用下，样品对 250 ~ 350 nm 紫外波段和 500 nm 以上的可见光波段吸收显著增强，具有最高的光催化活性，CH_4 和 CO 产率分别为 30 nmol · g_{cat}^{-1} · h^{-1} 和 1 700 nmol · g_{cat}^{-1} · h^{-1}. 我们利用 LDHs 制备复合金属氧化物并尝试将其用于光催化还原 CO_2，发现复合金属氧化物之间的协同作用可促进其在该反应中的性能，为今后复合金属氧化物用于光催化领域提供了一定的思路.

参考文献：

[1] Hansen J, Sato M, Ruedy R. Perception of climate change[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, **109**(37): E2415-E2423.

[2] Vijaya Venkata Raman S, Iniyan S, Goic R. A review of climate change, mitigation and adaptation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(1): 878-897.

[3] Zhao Y, Chen P, Zhang B, *et al.* Highly dispersed TiO_6 units in a layered double hydroxide for water splitting [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, **18**(38): 11949-11958.

[4] Gunjakar J L, Kim T W, Kim H N, *et al.* Mesoporous layer-by-layer ordered nanohybrids of layered double hydroxide and layered metal oxide: highly active visible light photocatalysts with improved chemical stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(38): 14998-15007.

[5] He Xue-zhi(贺学智), Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), *et al.* The preparation of layered double hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHs and the photocatalytic reduction of CO_2(层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究)[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化), 2013, **27**(1): 70-75.

[6] Rives V, Kannan S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+}, Ni^{2+} and Al^{3+} [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**(2): 489-495.

[7] Xiang X, Hima H I, Wang H, *et al.* Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **20**(3): 1173-1182.

[8] Shu X, He J, Chen D, *et al.* Tailoring of phase composition and photoresponsive properties of Ti-containing nanocomposites from layered precursor[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(11): 4151-4158.

[9] Xiang X, Xie L, Li Z, *et al.* Ternary MgO/ZnO/In_2O_3 heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity [J]. *Chemical engineering journal*, 2013, **221**: 222-229.

[10] Vucelic M, Jones W, Moggridge G D. Cation ordering in synthetic layered double hydroxides[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, **45**(6): 803-813.

[11] Baliarsingh N, Mohapatra L, Parida K. Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr-CO_3 LDH system for hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**: 4236-4243.

[12] Zhang Chuan-zhao(张传照), Chen Wei(陈威), Li Cao-long(李曹龙), *et al.* Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Pt(Cu)-CdS/titantenanotube(Pt(Cu)-CdS/钛酸纳米管光催化转化 CO_2 和 H_2O 的研究)[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化), 2011, **25**(6): 563-568.

[13] McIntyre N S, Cook M G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper [J]. *Analytical Chemistry*, 1975, **47**(13): 2208-2213.

[14] Grosvenor A P, Biesinger M C, Smart R S C, *et al.* New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides [J]. *Surface Science*, 2006, **600**(9): 1771-1779.

[15] McIntyre N S, Zetaruk D G, Owen D. XPS study of the

initial growth of oxide films on inconel 600 alloy[J]. *Applications of Surface Science*, 1978, **2**(1): 55-73.

[16] Brooks A R, Clayton C R, Doss K, *et al.* On the role of Cr in the passivity of stainless steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, **133**(12): 2459-2464.

[17] Słoczyński J, Janas J, Machej T, *et al.* Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH_3[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **24**(1): 45-60.

[18] Chen L, Horiuchi T, Osaki T, *et al.* Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al_2O_3 catalysts: influence of catalyst preparation method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **23**(4): 259-269.

Preparation and Photocatalytic CO_2 Reduction Activity of Ni/Zn/Cr Composite Metal Oxides

LI Bing-jie, WU Zhi-jian, CHEN Shu, SHANGGUAN Wen-feng, YUAN Jian*

(*Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai* 200240, *China*)

Abstract: A series of metal oxides complex were obtained by annealing co-precipitation-method-synthesized Ni/Zn/Cr layered double hydroxides (LDHs) at different temperature. The structure, composition, morphology and absorption properties of the samples were characterized by XRD, TG, XPS, TEM, BET and UV-Vis. Their activities in photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O vapor were tested at room temperature and atmospheric pressure. The results revealed that the sample calcined at 500 ℃ possessed the highest catalytic activity with CH_4 and CO as the major products, which was attributed to the interaction of uniformly dispersed NiO, Cr_2O_3, $ZnCr_2O_4$ and $NiCr_2O_4$ with small grain size.

Key words: CO_2; photocatalytic; LDHs; CH_4