

TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃复合光催化剂的制备、表征及其在模拟太阳光下光催化还原CO₂性能

马宇谦, 徐琴, 齐秀芳

西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2022年7月3日; 录用日期: 2022年8月11日; 发布日期: 2022年8月22日

摘要

光催化还原CO₂是改善环境和缓解温室效应的有效方式之一, TiO₂、g-C₃N₄、Fe₂O₃是目前最具有应用前景的紫外/可见光催化剂。本文采用水热合成法, 摩尔比为1:1:1, 制备TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂, 并采用相同方法和比例制备了二元光催化剂g-C₃N₄/Fe₂O₃、TiO₂/g-C₃N₄、TiO₂/Fe₂O₃。通过EDS-SEM、FT-IR、XRD、UV-vis对其形貌、结构和光学性质进行表征, 考察了三元和二元光催化剂在氙灯光源(模拟太阳光)的照射下光催化还原CO₂的效率。结果表明: 三元光催化剂呈纳米级复合在一起, 其表面Ti、C、N、Fe、O的原子含量分别为2.91%、18.08%、28.71%、10.40%、39.90%; 复合后的三元光催化剂中的TiO₂为锐钛型, Fe₂O₃属于α-Fe₂O₃; 复合三元光催化剂的主要光吸收区域由紫外光区拓宽到了可见光区, 约为200~607 nm之间, 产生多个带隙, 分别为1.64 eV、1.70 eV、2.02 eV, 在整个紫外-可见波段有多个吸收, 能够实现对光源的充分利用。三元光催化剂光催化CO₂反应1 h产生醇的效率为2.0557 μmol·g⁻¹·h⁻¹; 光反应6 h的平均效率为0.8114 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 随着辐照时间的延长, 反应速率变慢, 因此单次光催化反应时间不宜过长。

关键词

物理化学, CO₂, 光催化, TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃, 甲醇, 乙醇

Preparation and Characterization of TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃ Composite Catalyst and Its Photocatalytic Performance of CO₂ Reduction under a Xenon Lamp

Yuqian Ma, Qin Xu, Xiufang Qi

School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

Abstract

Photocatalytic reduction of CO₂ is one of the most effective ways to improve the environment and alleviate the greenhouse effect. TiO₂, g-C₃N₄ and Fe₂O₃ are the most promising UV and/or visible light catalysts at present. In this paper, TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃ ternary photocatalyst was prepared by hydrothermal synthesis method with water as the medium and molar ratio of 1:1:1. The binary photocatalysts g-C₃N₄/Fe₂O₃, TiO₂/g-C₃N₄ and TiO₂/Fe₂O₃ were prepared by the same method and proportion. The morphology, structure and optical properties were characterized by EDS-SEM, FT-IR, XRD and UV-vis. The efficiency of ternary and binary photocatalysts in the photocatalytic reduction of CO₂ under the irradiation of a xenon lamp (simulated sunlight) was investigated, and the products were characterized by chemical and instrumental methods. EDS-SEM showed that the ternary photocatalyst was nanocomposite, and the atomic contents of Ti, C, N, Fe and O on the surface were 2.91, 18.08, 28.71, 10.40 and 39.90, respectively. By comparing the IR spectra of monadic, binary and ternary photocatalysts, the results show that the ternary photocatalyst still retains the molecular group of monadic photocatalyst. XRD showed that TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃ still retained a monadic molecular structure. According to FT-IR and XRD patterns, TiO₂ and Fe₂O₃ belong to anatase type and α-Fe₂O₃ respectively. The results of solid UV-vis diffuse reflectance spectra show that the main light absorption region of the composite ternary photocatalyst expands from the ultraviolet region to the visible region, which is about 200~607 nm. Multiple band gaps are generated, which are 1.64 eV, 1.70 eV and 2.02 eV, respectively. There are multiple absorptions in the whole band, which can realize the comprehensive application of light sources. The yield of alcohol produced by ternary photocatalyst was 2.0557 μmol·g⁻¹·h⁻¹. The average yield of 6 h photo-reaction was 0.8114 μmol·g⁻¹·h⁻¹. With the extension of photoreaction time, the reaction rate slowed down, so the single reaction time should not be too long.

Keywords

Physical Chemistry, CO₂, Photocatalysis, TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃, CH₃OH, Alcohol

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

从十八世纪六十年代工业革命开始, 矿物能源逐步与人们的衣食住行密切联系在一起, 而且随着工业化进程的加快, 对天然气、石油、煤炭等矿物能源的需求也在不断增加。人类活动的日益增多, 不但加速了矿物能源的消耗量, 同时也使大气中二氧化碳含量上升, 对自然碳循环产生了极大的影响, 使全球变暖和极端天气频频发生[1] [2]。CO₂ 作为引起温室效应的主要原因, 如何使 CO₂ 转化为液态燃料是一个关键目标, 通过把二氧化碳转变成诸如甲醇、乙醇、甲烷和乙烯等有益的碳氧化物以减少碳以二氧化碳的形态存在, 对全球碳平衡产生积极影响。有研究人员提出实现碳循环面临的挑战是巨大的, 但潜在的回报也是巨大的[3]。二氧化碳的结构式为 O=C=O, 碳原子以 sp 杂化轨道形成 δ 键, 属于直线型非极性分子, 非常稳定[4]。如何将 CO₂ 还原为有效的状态, 是一项具有巨大挑战的课题。研究者人员开发了将 CO₂ 转化为有机燃料的方法, 如光催化法[5]、电催化法[6]、电化学法[7]和热化学法[8] [9]等。其

中光催化法, 太阳能通过光催化过程转化为化学能的研究尤为重要[10], 因此光催化还原 CO_2 也成为了光催化领域的一个热门研究话题[11]。

然而, 由于 CO_2 在热力学上是一种非常稳定的化合物, 其中碳为+IV 价, 二氧化碳的还原需要 127 Kcal/mol 的解离能来打破 C=O 键并形成 C-H 键, 这在通常条件下很难实现[2]。但是幸运的是, 半导体光催化剂可以降低二氧化碳还原的活化势垒[12]。在光的照射下, 半导体将光能转化为化学能, 从而加速有机和无机化合物的分解。光催化作用的好坏与半导体光触媒的性质密切相关。

光催化反应是利用半导体材料吸收光产生的电子-空穴对, 诱发氧化与还原反应, 通过将光能转化为化学能, 促进化合物的分解或合成的过程[2]。光催化的过程包括三个主要步骤: 光吸收、电荷分离转移和表面催化反应。在光照下, 当入射光的能量大于或等于半导体的带隙能 E_g 的时候, 半导体带上的电子吸收光子, 从价带(VB)被激发到能量较高的导带(CB), 并在价带(VB)上留下空穴。即在半导体中产生光生电子-空穴对, 并从半导体内部迁移至表面活性位点[10] [11]。这些光生电子和空穴在光触媒的表面发生了化学反应。然而, 一个典型的 CO_2 光还原过程有五个相关步骤: 1) 在给定的光催化剂表面吸附和活化 CO_2 分子; 2) 由入射光子激发的电子和空穴对的产生; 3) 电子和空穴向表面扩散; 4) 电子卷入, 空穴卷入氧化反应(水或其他还原剂的氧化反应); 5) 产物解吸。前四步主要影响 CO_2 转化率, 后一步对 CO_2 还原选择性的影响起决定性作用。光催化还原 CO_2 在 25°C 、101.325 kPa、pH 为 7 的水溶液的条件下, 可能会生成甲酸、甲醛、甲烷、甲醇、乙醇、CO、乙烷等。

在众多光催化剂中, TiO_2 具有价格便宜、强氧化、无毒、稳定性、无二次污染、催化活性高等优点, 但其仍然存在着带隙能很宽, 只吸收太阳光的 4% 的紫外线部分(太阳光谱包括紫外线(4%)、可见光(44%)和近红外(52%)), 可见光的利用率低, 光生载流子复合率高以及 TiO_2 中的光激发(e^-/h^+)对可以简单地重新组合, 导致其量子效率降低等局限性[13] [14]。对此, 许多学者通过贵金属沉积、半导体复合、非金属元素的掺杂等手段来降低 TiO_2 的带隙能量, 扩大光催化剂的光吸收响应范围, 并抑制光生载流子复合, 从而使 TiO_2 的光催化效率得到明显改善。谢[15]以 TiO_2 -g- C_3N_4 - Bi_2O_3 、 TiO_2 -g- C_3N_4 为材料, 研究了三元体系在可见光条件下的光催化性能, 并对三元体系进行了表征, 发现三元体系能有效地促进光生电子和空穴的分离, 提高催化剂对光的吸收。Du [16]通过二氧化钛和石墨烯复合, 将石墨烯掺入层次有序的大孔-介孔二氧化钛骨架中, 在介孔膜中加入相互连通的大孔改善了通过膜的质量运输, 缩短了介孔通道的长度, 增加了薄膜的表面积, 而石墨烯的引入有效地抑制了电荷重组, 因此, 光催化降解甲基蓝的活性得到了显著提高。铁是地壳中含量最多的金属元素。铁的氧化物, 具有良好的耐腐蚀性、热力学稳定性好、来源广泛、价格低廉, Fe_2O_3 也成为目前光催化领域研究和应用最为广泛的一种光催化剂之一。但是氧化铁单独作为光催化剂时活性弱。g- C_3N_4 作为一种具有合适禁带宽度的有机高分子半导体材料, 由于其表面积小、光吸收不足、晶界效应以及电子-空穴对的快速复合等因素也限制了 g- C_3N_4 的应用。为了克服这些限制, 人们引入了各种方法, 如掺杂改性、缺陷改性、复合改性和表面改性等来提高单组分催化剂的光催化性能, 其中复合改性是最易于实现的一种方法。Guo [17]课题组采用水热合成法合成了一系列 a- Fe_2O_3 /g- C_3N_4 光催化剂, 所制备的复合材料不仅增强了可见光吸收, 而且提高了电荷转移效率, 阻碍了光激发态电子与空穴的复合。该方法也为进一步开发其他异质结光催化剂提供了有用信息。Wang [18]等人采用离子热法一锅合成 a- Fe_2O_3 /BCN (用 BCN 表示硼氮化合物), 原位形成的 a- Fe_2O_3 纳米粒子延长了光生电子途径, 抑制了电子-空穴复合, 所合成的 a- Fe_2O_3 /BCN 异质结对 CO_2 产物具有良好的光催化还原性能。Nguyen [19]等人通过煅烧和沉淀浸渍法制备了一系列复合材料 γ - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 (记为 FeCN)。通过紫外-可见漫反射光谱法发现其复合材料都向光吸收区域红移。 Fe_2O_3 对 g- C_3N_4 改性, 可以使 g- C_3N_4 的电荷迁移能力得到改善, 并且具有良好的光催化作用, 从而抑制光生电子与空穴的复合。Renji 等[20]采用煅烧和水热法制备了一种新型 g- C_3N_4 /TiO₂/α- Fe_2O_3 复合磁性纳米复合材料。XPS、EDX 和 HRTEM

的结果证实了纳米复合材料中所有特定元素的分布与界面的协同作用。三元结构光催化剂的光催化性能明显好于单一石墨相氮化碳,而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 之间良好的协同效应、有效的电荷分离效率和高的可见光利用率有效地抑制了光生电子 - 空穴对的合成速度。

基于以上,本文采用水热法原位复合制备 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合催化剂,并以同样方法制备 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 二元复合光催化剂作为对照;通过 EDS-SEM、FT-IR、XRD、UV-vis 对其形貌、结构和光学性质进行表征。考察所制备三元和二元光催化剂在氙灯光源(模拟太阳光)的照射下光催化还原 CO_2 的活性和效率。以期所制备 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂能够充分利用氙灯光源的紫外光和可见光区,具有较高的光生载流子产生 - 分离 - 迁移 - 转化性能,能够高效光催化还原 CO_2 ,从而促进 CO_2 的资源化利用,达到可持续发展的目的。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

乙醇、甲醇、乙酸酐、吡啶、氢氧化钠、酚酞等皆为分析纯,成都科龙化工试剂厂;三氯化铁,AR,福晨(天津)化学试剂有限公司;二氧化钛(40 nm,锐钛,亲水),AR,阿拉丁(上海)生化科技有限公司;二氧化碳,LR,绵阳市昌俊气体有限公司;石墨相氮化碳 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (尿素源),实验室制备。

Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光学仪器公司;ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜(EDS-SEM),德国蔡司仪器公司;X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;PLS-SXE300 型模拟日光氙灯光源,北京泊菲莱科技有限公司;日本岛津 UV-3700 型固体紫外 - 可见分光光度计。

2.2. 实验方法

2.2.1. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂的制备

采用水热合成法。以摩尔比 1:1:1 制备 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂。

1) 用分析天平准确称量 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (92 g/mol) 0.0920 g,于玛瑙研钵中研磨之后,置于 100 mL 的烧杯 A 中。准确称量 0.080 g 的 TiO_2 (40 nm,锐钛,亲水,79.86 g/mol),置于烧杯 A 中,向其中加入 5 mL 的去离子水,于恒温搅拌器中以 450 r/min 离子搅拌 1 h,使 TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分子相互碰撞,充分混合。2) 与此同时,向 100 mL 的烧杯 B 中加入 25 mL 去离子水,置于恒温磁力搅拌器上水浴加热到 80°C ,称量 0.5418 g 的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (棕黄色粉末,270 g/mol)加入其中,可观察到烧杯 B 中的透明去离子水迅速变红,生成红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液,将烧杯 B 中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体转移到烧杯 A 中。在此步中注意用保鲜膜密封防止水分子蒸发以及外界灰尘的进入引起实验误差。3) 烧杯 A 置于恒温搅拌器中继续搅拌 24 h (搅拌的目的是让其充分混合均匀),超声 1 h (超声的目的是让分子之间充分碰撞,团聚),可观察到溶液呈土褐色乳浊液。4) 将烧杯 A 中的褐色乳浊液转移于 50 mL 高压釜中,加入至 180°C 保温 8 h,使其充分反应,之后自然降温至室温,可观察到上层是淡黄色的溶液,这是因为反应过程中有部分的 Fe^{3+} 没有转化为氧化铁,还是以氯化铁的形式存在;高压釜容器底部有红色沉淀产生。5) 将水热后的产物倒进离心试管,离心管作标记,然后放入 80-1 台式低速离心机中,以转速 3000 r/min 离心 15 min,得到试管底部有沉淀产生,溶液由悬浊液转变为淡黄色溶液,然后用去离子水清洗 2~3 次。其主要目的是去除氯离子。6) 将离心好的离心管放入真空干燥箱,以 60°C 烘 8~10 h,烘干,取出称量,研磨,得到 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂。

采用相似步骤制备对照实验用的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂。

2.2.2. 复合催化剂的表征

利用 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的表面形貌,通过能谱扫描(EDS)测得三

元复合光催化剂的表面元素分布。采用 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品的红外吸收光谱进行分析,采用光谱纯 KBr 压片,光谱扫描范围 450~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。采用 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪(PXRD)进行晶体结构分析,最大管电压: 50 kV,最大管电流为 20 mA, 2θ 角的扫描范围: 0.5°~170°。

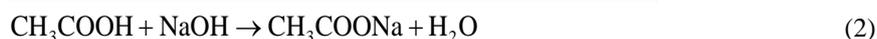
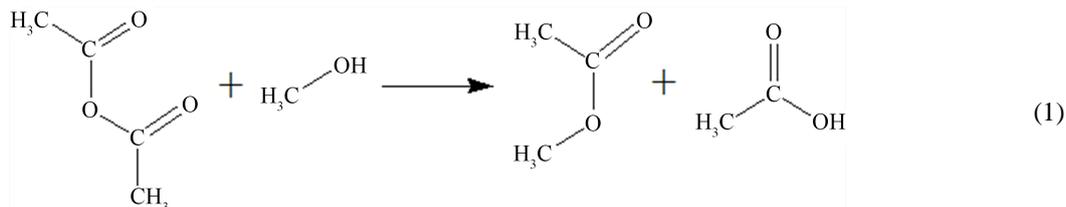
2.2.3. 光催化还原 CO_2

准确称量光催化剂 0.02 g,量取 20 mL 去离子水于 100 mL 烧杯中,测量起始温度, pH 值,第一次取样,记录。然后把烧杯放入光催化反应器中,将反应器密封,采用 SHZ-0 (III)型循环水式真空泵抽真空除去光催化反应器中的空气。将气球和注射器筒组装,用气球装取一定量的气态 CO_2 ,通过注射器针头将 CO_2 充满光催化反应器,以 450 r/min 磁力搅拌,暗反应 1 h,使水充分吸收 CO_2 ,光催化剂充分吸附 CO_2 ,第二次取样;再次抽真空,再次用气球装取足量的气态 CO_2 ,接通循环冷凝水保护,维持光催化反应器内温度不超过 40℃;之后将氙灯打开(电流 15 A),搅拌子以 450 r/min 搅拌,使光催化剂悬浮,分别光反应 1 h 和 6 h,测量反应后的温度, pH 值,第三次取样,记录。

2.2.4. 光催化还原 CO_2 产物的分析

利用气相色谱仪和化学法对光催化 CO_2 还原产物进行定性定量分析。

化学法分析反应液中醇的含量测定原理(酰化法):甲醇中有一个羟基,极易与酰化剂(醋酸酐)起酰化反应,而生成酯。在样品中加入过量的酰化剂使之与甲醇起酰化反应,多余的酰化剂则与水作用生成醋酸,而醋酸可以用标准碱液测定。再按同样操作做一空白实验,由空白实验消耗的碱量减去样品实验消耗的碱量,就可以计算出样品中甲醇的含量。反应式为式(1)和式(2)。



1) 试剂的配备: ① 酰化剂: 以一个体积的醋酸酐与三个体积的吡啶混合配成; ② 指示剂: 0.1% 酚酞酒精液; ③ 标准碱液: 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液。2) 用量筒取 10 mL 试样,转移至 100 mL 烧杯称量,用 5 mL 的量筒量取 2 mL 酰化剂加入烧杯中。3) 摇晃烧杯,使酰化剂和样品均匀混合,使酰化反应完全,在暗处静置 45 min。4) 静置后,向其滴入 2~3 滴指示剂,并摇晃烧杯,使其充分混合。5) 用 0.5 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定,一边滴一边摇晃,直到溶液由无色变为微红色且在 20 s 内不再褪色为止,记下消耗的氢氧化钠溶液的毫升数。6) 与此同时,按同样操作做一空白实验(即在实验中加入 10 mL 的去离子水)。7) 平行测量 3 份,取平均值,通过式(3)计算得到溶液中甲醇的浓度。

$$\text{CH}_3\text{OH}\% = (V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times N \times 0.03204 / W \times 100\% \quad (3)$$

式中: $V_{\text{空}}$ ——空白实验所消耗的 NaOH 毫升数; $V_{\text{样}}$ ——样品分析时所消耗的 NaOH 毫升数; N ——标准 NaOH 的当量浓度; 0.03204——甲醇的毫克当量; W ——试样克数。

3. 结果与讨论

3.1. 复合催化剂的表征

3.1.1. SEM-EDS

在图 1 中,以尿素为前驱体煅烧制备的原料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 呈片状堆积(a),而原料 TiO_2 呈规则的球状堆积(b);

在图 1(c)中, 球状氧化铁颗粒附着在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面; 在图 1(d)中, 纳米小颗粒 TiO_2 包覆在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面, 复合效果较好; 在图 1(e)中, TiO_2 和 Fe_2O_3 以小颗粒混合掺杂; 图 1(f)为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合物的扫描电镜下形貌, 结合图 2 的 EDS 能谱分析, 可以看出, 在三元纳米复合材料中 Ti、C、N、Fe 和 O 元素的原子含量分别为 2.91%、18.08%、28.71%、10.40%、39.90%, 显示了三组元的有效杂交。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物中, 形成异质结构, 将显著提高光催化剂的性能。

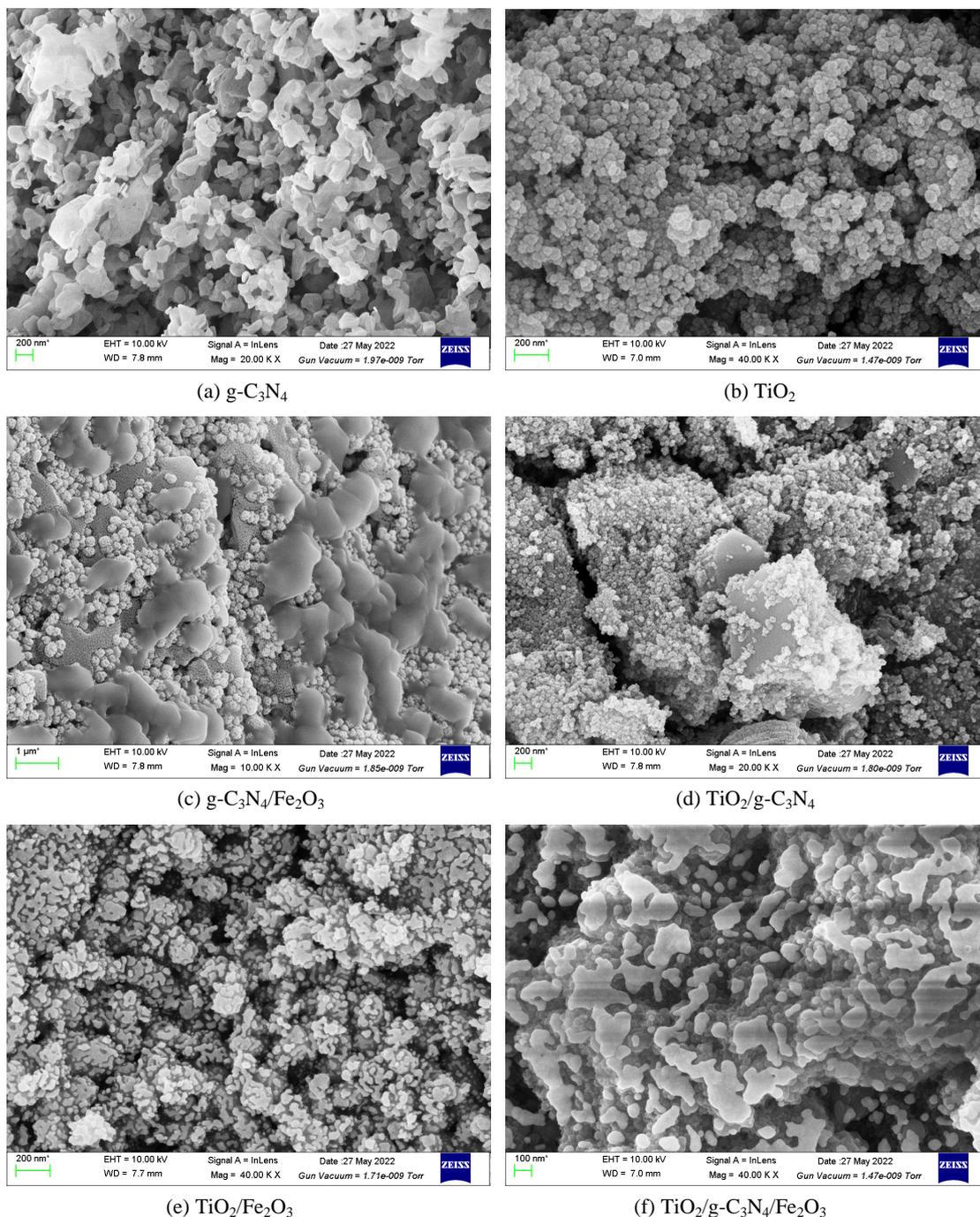


Figure 1. SEM images of catalysts
图 1. 催化剂的扫描电镜图

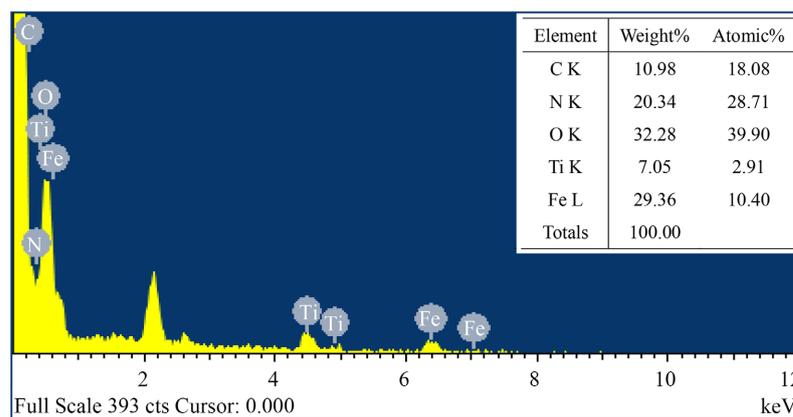


Figure 2. EDS analysis of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite

图 2. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物的 EDS 分析

3.1.2. FTIR

图 3 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 C_3N_4 的红外光谱图。这六种光催化剂类似在 $3550\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 和 $1660\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰，这是因为 KBr 吸水引起的 O-H 的特征吸收峰[21]。如图 3 所示，单一的光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 内， 1209 cm^{-1} 、 1217 cm^{-1} 、 1325 cm^{-1} 、 1417 cm^{-1} 对应 C-N 的特征峰； 1569 cm^{-1} 、 1639 cm^{-1} 对应 C=N 的特征峰； 811 cm^{-1} 对应三嗪结构特征峰， 891 cm^{-1} 可能是由于 N-H 的扭曲造成的[22]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内有典型的 C-N 和 C=N 的伸缩振动特征峰， $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 811 cm^{-1} 处有三嗪单元的振动峰，表明复合后并未改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构。其中的 IR 波段 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处符合重叠的 Fe-O-Fe、Ti-O 或 Ti-O-Ti 的拉伸振动频率[23] [24]。复合后的三元和二元光催化剂在 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处有典型的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Fe-O-Fe 的特征峰[20]。综合上述的对光催化剂的红外光谱分析，可知水热法复合的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与单一的 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 相似，复合后并未改变原型光催化剂的结构。

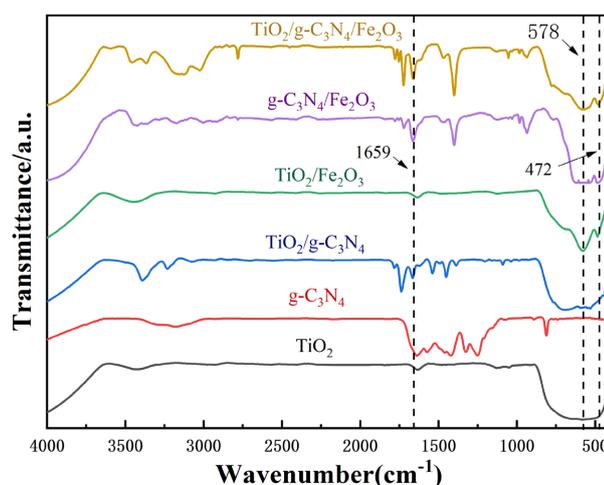


Figure 3. Infrared spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 3. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的红外光谱图

3.1.3. X-射线衍射分析(PXRD)

图 4 为三元光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、二元光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 的粉末 XRD 谱图。从图 4 中可看出，单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 2θ 为 27.3° 和 13.0° 处表现出两个特征峰， 27.3° 处较强的特征衍射峰表明存在石墨碳层结构的层间叠加，附加衍射峰的强度较小，为 13.0° 。这与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的三嗪结构单元(JCPDS NO.#87-1526)相吻合[20]。单一锐钛矿相 TiO_2 在 XRD 谱图中 2θ 为 25.4° 、 37.8° 、 47.9° 、 53.8° 、 55.1° 、 62.8° 处表现出特征峰。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图中有 2θ 为 33.2° 、 35.7° 、 40.8° 、 49.5° 、 54.1° 的衍射峰，分别于(104)、(110)、(113)、(116)、(216)的晶体平面一致，代表了对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS NO.#33-0664)的识别[25]， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰存在偏移，可能是在宏观残余应力引起晶格畸变的反映，三元复合光催化剂也有相似的情况发生。 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 二元复合光催化剂的 XRD 谱图中的特征峰与单一的 TiO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰基本重合。 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 完全与单一的 TiO_2 和 Fe_2O_3 的 XRD 衍射峰重合。三元复合光催化剂的 XRD 衍射峰与单一组分的衍射峰重合，并且没有其他衍射峰，说明复合后未改变其晶型。

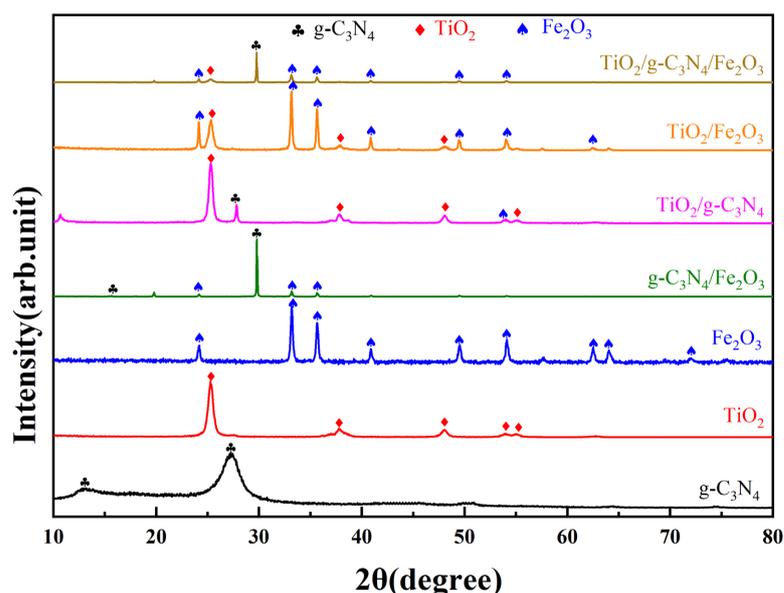


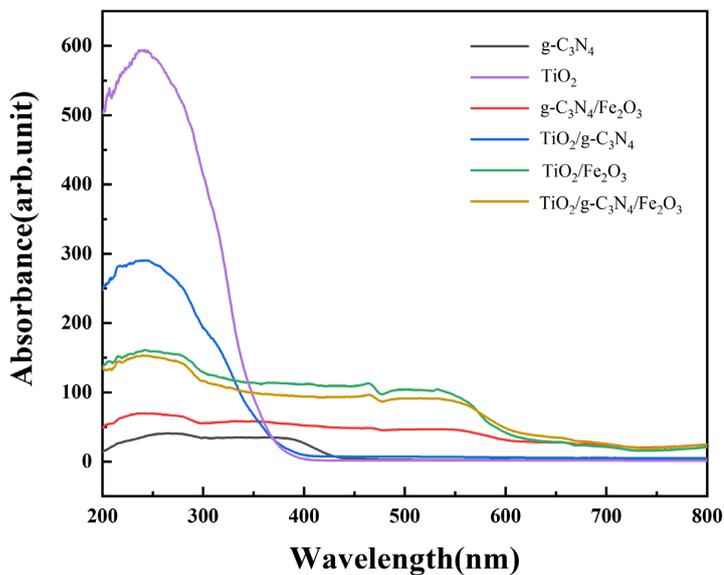
Figure 4. XRD patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, Fe_2O_3 , TiO_2 and $g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 4. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图

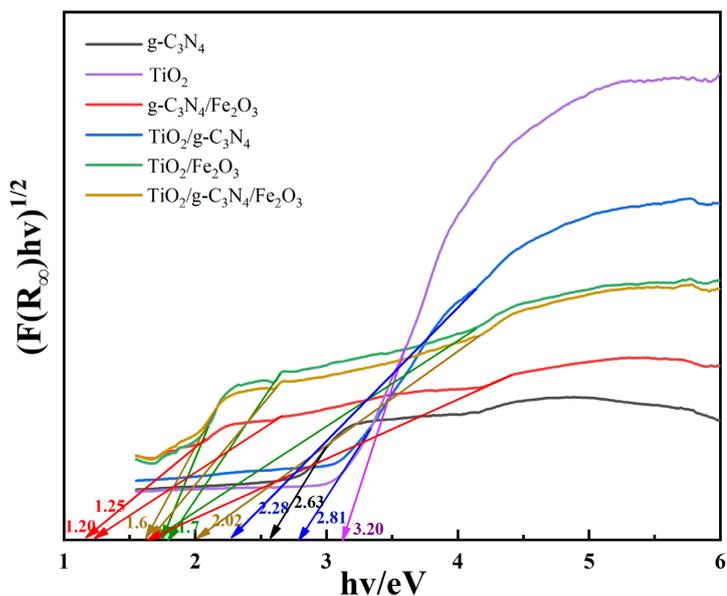
3.1.4. 固体紫外 - 可见漫反射(UV-vis)

图 5(a)表示了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 的紫外可见光谱图。从图中可看出，单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的典型光学吸收边在可见光区约 450 nm 处发生光吸收，这是由于一个电子(e^-)从 $\text{N}2p$ 的 VB 轨道到 $\text{C}2p$ 轨道的 CB 轨道的光激发所致；单一的 TiO_2 主要吸收光域为波长小于 400 nm 的紫外光区； TiO_2 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合后，一定程度上发生了红移，但其吸收光域仍为紫外光区。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的吸收都发生明显红移，其吸收域扩展到 $200\sim 607\text{ nm}$ ，使光吸收延伸到可见光区域，但对紫外区的吸收相较于二氧化钛有所减弱。其中三元光催化剂的对紫外光的吸收降为二氧化钛的三分之一左右，其吸收光区较二元光催化剂更宽。 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光活性主要仍是位于紫外光区，但对紫外的光的吸收变弱，减少为单一 TiO_2 的 0.5 倍。

图 5(b)中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 、的带隙能分别为 2.63 eV 和 3.20 eV; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙能为 1.20 eV、1.25 eV、1.66 eV; $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能有 2.28 eV、2.81 eV; $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙能有 1.66 eV、1.75 eV、1.82 eV; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙能有 1.64 eV、1.70 eV、2.02 eV。复合后二元与三元光催化剂表现出多个带隙, 表示其在整个波段范围有多个吸收, 能够实现对光源的充分应用。可见复合后的光催化剂具有较强的可见光吸收能力, 具有较强的光激发 e^-/h^+ 对转移或分离能力和较窄的能带隙值, 协同提高了其光催化性能。



(a) UV-vis absorbance



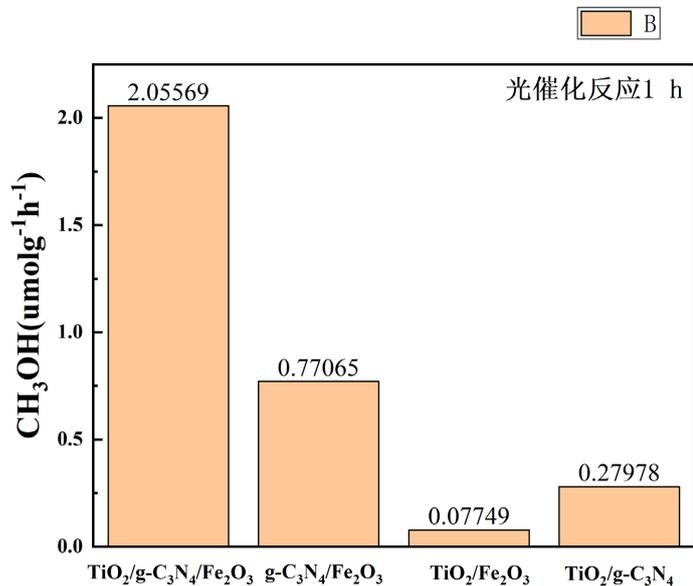
(b) 带隙能

Figure 5. UV-vis patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 and $g\text{-C}_3\text{N}_4$

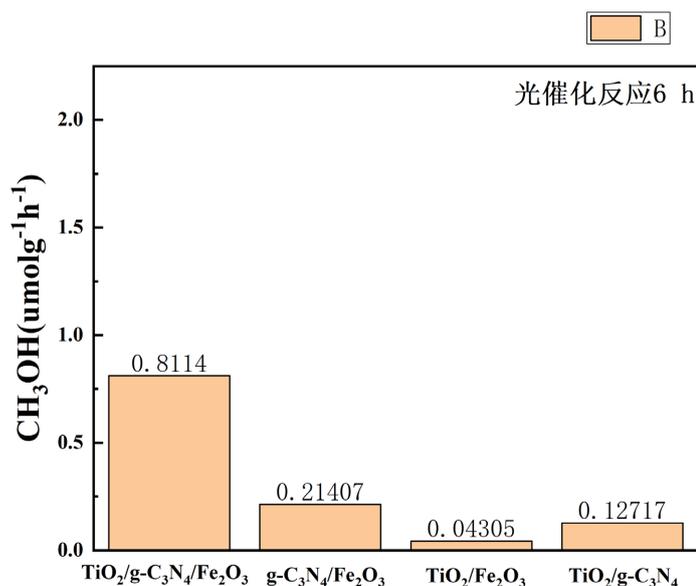
图 5. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紫外 - 可见吸收光谱分析

3.2. 复合光催化剂光催化还原 CO₂ 的性能

复合三元和二元光催化剂光催化还原 CO₂ 的主要产物为甲醇和乙醇。图 6 表现了 TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃、g-C₃N₄/Fe₂O₃、TiO₂/Fe₂O₃、TiO₂/g-C₃N₄ 光催化还原 CO₂ 反应 1 h 和 6 h 后生成醇（图中以甲醇记）的效率。



(a) Photo-catalytic CO₂ reduction for 1 h



(b) Photo-catalytic CO₂ reduction for 6 h

Figure 6. Photo-catalytic efficiency of TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃, g-C₃N₄/Fe₂O₃, TiO₂/Fe₂O₃, TiO₂/g-C₃N₄ on CO₂ reduction

图 6. TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃、g-C₃N₄/Fe₂O₃、TiO₂/Fe₂O₃、TiO₂/g-C₃N₄ 光催化还原 CO₂ 的效率

由图 6(a)可知, TiO₂/g-C₃N₄/Fe₂O₃、g-C₃N₄/Fe₂O₃、TiO₂/Fe₂O₃、TiO₂/g-C₃N₄ 在 1 h 内光催化生成醇的速率分别为 2.05569 μmol·g⁻¹·h⁻¹、0.77065 μmol·g⁻¹·h⁻¹、0.07749 μmol·g⁻¹·h⁻¹、0.27978 μmol·g⁻¹·h⁻¹;

催化活性顺序： $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。图 6(b) 可知， $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 6 h 内光催化生成醇的平均速率分别为 $0.8114 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $0.21407 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $0.04305 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $0.12717 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。随着时间的延长二元与三元光催化剂的 1 h 的反应速率均大于 6 h 的反应速率，因此光催化剂单次反应的时间不宜过长。其中三元光催化剂 1 h 内的平均反应速率约为 6 h 平均反应速率的 2.5 倍。复合光催化剂产生醇的速率下降的原因有：随着时间的延长，光催化剂表面吸附 CO_2 和 H_2O 的浓度减小，单位时间内产生活性位点下降。

4. 结论

1) 采用水热合成法制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂，其表面 Ti、C、N、Fe、O 的原子含量分别为 2.91%、18.08%、28.71%、10.40%、39.90%；2) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物中形成异质结，三元光催化剂仍保留一元光催化剂的结构，三元复合物中的二氧化钛是锐钛矿相的，氧化铁为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ；3) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的主要光吸收区域由紫外光区扩宽到了可见光区，约为 200~607 nm 之间，产生多个带隙，分别为 1.64 eV、1.70 eV、2.02 eV，在整个波段有多个吸收，能够实现对光源的综合应用；4) 三元光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 1 h 内光催化还原 CO_2 产生醇的产率为 $2.05569 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ；光反应 6 h 的平均产率为 $0.8114 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，1 h 内的反应速率约为 6 h 反应速率的 2.5 倍。光催化还原 CO_2 产生醇的光反应时间不宜过长。

参考文献

- [1] Wang, X., Wang, Y., Gao, M., Shen, J., Pu, X., Zhang, Z., et al. (2020) $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Heterojunction Enabling Efficient Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2O to CH_3OH and CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, **270**, Article ID: 118876. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118876>
- [2] 唐兰勤, 贾茵, 朱志尚, 吴聪萍, 周勇, 邹志刚. 光催化二氧化碳还原研究进展[J]. 物理学进展, 2021, 41(6): 254-263.
- [3] Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A. and Kubiak, C.P. (2012) Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO_2 . *Annual Review of Physical Chemistry*, **63**, 541-569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- [4] 汪君. 无机多孔纳米复合吸附剂的制备与表征[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [5] Ismael, M. (2020) A Review on Graphitic Carbon Nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) Based Nanocomposites: Synthesis, Categories, and Their Application in Photo Catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **846**, Article ID: 156446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446>
- [6] 张轩, 黄耀桢, 邵秀丽, 李晶, 李丰, 岳秦, 王政. 结构化铜基催化剂电化学还原 CO_2 为多碳产物研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(7): 3736-3746.
- [7] Li, B., Sun, L.Q., Bian, J., Sun, N., Chen, L., Li, Z., et al. (2020) Controlled Synthesis of Novel Z-Scheme Iron Phthalocyanine/porous WO_3 Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for CO_2 Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **270**, Article ID: 118849. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118849>
- [8] Zhang, X.H., Zhang, L., Deng, B., Jin, J., Xu, C., Zhang, Y., et al. (2020) Visible Light-Responding Perovskite Oxide Catalysts for Photo Thermochemical CO_2 Reduction. *Catalysis Communications*, **138**, Article ID: 105955. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105955>
- [9] 党永强, 李博妮, 李可可, 张建兰, 冯香钰, 张亚婷. 铁基催化剂光催化还原 CO_2 研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(10): 5016-5027.
- [10] 周威, 郭君康, 申升, 潘金波, 唐杰, 陈浪, 区泽堂, 尹双凤. 光电催化二氧化碳还原研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 36(3): 120-130.
- [11] Akple, M.S., Low, J., Liu, S., Cheng, B., Yu, J. and Ho, W. (2016) Fabrication and Enhanced CO_2 Reduction Performance of N-Self-Doped TiO_2 Microsheet Photo Catalyst by Bi-Cocatalyst Modification. *Journal of CO_2 Utilization*, **16**, 442-449. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.10.009>
- [12] 何芳. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的改性及光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [13] Li, Z., Wang, S., Wu, J., et al. (2022) Recent Progress in Defective TiO_2 Photocatalysts for Energy and Environmental

Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **156**, Article ID: 111980.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111980>

- [14] 孟佳琪. 表界面调控提升石墨相氮化碳光催化氧化有机污染物性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2021.
- [15] 谢若兰, 何欢, 杨世利, 刘权锋, 王艺蒸, 余江. TiO₂-g-C₃N₄/Bi₂O₃ 复合异质结构催化材料在水处理中的应用[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(9): 3036-3044.
- [16] Du, J., Lai, X., Yang, N., Zhai, J., Kisailus, D., Su, F., *et al.* (2011) Hierarchically Ordered Macr-Mesoporous TiO₂-Graphene Composite Films: Improved Mass Transfer, Reduced Charge Recombination, and Their Enhanced Photocatalytic Activities. *ACS Nano*, **5**, 590-596. <https://doi.org/10.1021/nn102767d>
- [17] Guo, H., Chen, M., Zhong, Q., Wang, Y., Ma, W. and Ding, J. (2019) Synthesis of Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Composite with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH. *Journal of CO₂ Utilization*, **33**, 233-241. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.003>
- [18] Wang, X., Liang, F., Gu, H., Wu, S., Cao, Y., Lyu, G., *et al.* (2022) *In Situ* Synthesized α -Fe₂O₃/BCN Heterojunction for Promoting Photocatalytic CO₂ Reduction Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **621**, 311-320.
- [19] Nguyen, T., Dinh, T., Pham, M., Minh, H.B., Thi, N.Q.N. and Dinh, B.N. (2022) Photoreduction of CO₂ to CH₄ over Efficient Z-Scheme-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Composites. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **2022**, Article ID: 1358437. <https://doi.org/10.1155/2022/1358437>
- [20] Rajendran, R., Vignesh, S., Raj, V., Palanivel, B., Mossad Ali, A., Sayed, M.A., *et al.* (2022) Designing of TiO₂/ α -Fe₂O₃ Coupled g-C₃N₄ Magnetic Heterostructure Composite for Efficient Z-Scheme Photo-Degradation Process under Visible Light Exposures. *Journal of Alloys and Compounds*, **894**, Article ID: 162498. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162498>
- [21] 汪忠柱, 孙涛, 李民权. 导电聚苯胺/ γ -Fe₂O₃ 纳米复合物的红外与微波吸收性能[J]. *磁性材料及器件*, 2008, 31(1): 14-17+31.
- [22] 李鹏辉. 掺杂, 复合改性石墨相氮化碳催化还原 CO₂ 研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- [23] 李强, 霍丽华, 高山, 赵经贵. 准立方体 α -Fe₂O₃ 纳米薄膜的紫外和红外光谱研究[J]. *光散射学报*, 2003, 15(4): 297-299.
- [24] Saravanakumar, K., Karthik, R., Chen, S.M., Vinoth Kumar, J., Prakash, K. and Muthuraj, V. (2017) Construction of Novel Pd/CeO₂/g-C₃N₄ Nanocomposites as Efficient Visible-Light Photocatalysts for Hexavalent Chromium Detoxification. *Journal of Colloid and Interface Science*, **504**, 514-526. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.003>
- [25] Balu, S., Velmurugan, S., Palanisamy, S., Chen, S.-W., Velusamy, V., Yang, T.C.K., *et al.* (2019) Synthesis of α -Fe₂O₃ Decorated g-C₃N₄/ZnO Ternary Z-Scheme Photocatalyst for Degradation of Tartrazine Dye in Aqueous Media. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **99**, 258-267. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.03.011>