Sm^{3+}/TiO_2 催化剂对光催化还原 CO₂ 和 HO合成 CHOH的影响

$显 x 1^*$ 张 宁² 简丽娟²

(1 青海大学化工学院盐湖系,西宁,810016; 2 南昌大学化学系,南昌,330031)

摘 要 采用溶胶 凝胶法和溶胶 乳化 燃烧法制备了 Sm³⁺/TD₂光催化剂,并用 X射线衍射 (XRD)、透射 电镜(TEM)、紫外可见吸收光谱(UV-V is)、红外光谱(R)等分析技术表征了催化剂,考察了制备方法、离 子掺杂量等对催化剂光催化还原 CO,和 H₂O合成 CH₃OH实验的影响. 实验结果表明,掺杂后的催化剂颗 粒更均匀,比表面相应增加,溶胶 乳化 燃烧法制备的催化剂晶粒更小,比表面积更大,光催化活性更高. 关键词 光催化,二氧化钛,稀土掺杂,钐,甲醇.

光催化还原 CO,合成 CH,OH,可以将难以直接利用的太阳能转化成化学能储存,又可将 CO,转化 为非常重要的化工基础原料,因此,具有非常重要的研究意义.众多研究者^[1-5]对这一反应在不同反 应体系下进行了研究,但其甲醇的产率都较低。催化剂中加入稀土氧化物可提高催化剂的活性、选择 性及热稳定性.

本文采用溶胶 凝胶法、溶胶 乳化 燃烧法制备了 Sm³⁺ /TO₂光催化剂,研究了制备的光催化剂对 CO,和 H,O合成 CH,OH的液相反应体系的催化活性,并用 X射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、紫 外可见吸收光谱 (UV-V is)、红外光谱 (IR)等分析技术表征了催化剂,考察了制备方法、离子掺杂量 等对催化剂光催化性能的影响.

实验部分 1

1.1 催化剂的制备

溶胶 凝胶法 (s-g)制备催化剂: 在室温下, 按体积比 10 30 1配制一定量的钛酸四正丁酯、无水 乙醇和乙酰丙酮的混合液 A, 倒入烧杯中搅拌 30min左右至混合均匀. 按体积比 10 1配制一定量的 无水乙醇与不同浓度的硝酸钐混合溶液 B. 在磁力搅拌下将 B液以 1滴 · s¹左右的速度滴入 A液中, 滴加完后持续搅拌直至生成淡黄色溶胶,将此淡黄色的溶胶陈化 2—3d,形成凝胶后, 100 干燥 2h, 再将得到的干凝胶研磨后在不同温度下煅烧 3h, 研磨成粉末状后即得所需催化材料. 用以上方法分 别制得 Sm / Ti摩尔比为 0.5%、1%、1.5%、2.0%的 Sm³⁺ /TO₂ (s-g)光催化剂.

溶胶 乳化 燃烧法 (s-e-c)制备催化剂:称取 0.5g C10Ha2B N, 加入到盛有 15m1含有不同浓度硝酸 钐的溶液中,在磁力搅拌器上均匀搅拌 20min,充分溶解得到溶液 A. 量取 5ml钛酸丁酯和 25ml正丁 醇,将钛酸丁酯加入到盛有正丁醇的烧杯中,磁力搅拌约 1h充分混合后得到溶液 B. 将溶液 A逐滴 加入到盛有 25m l正丁醇的烧杯中,磁力搅拌约 20m in,溶液会出现分层现象即得到溶液 C 将配好的 B溶液在不断的搅拌的情况下逐滴加到 C溶液中,在室温下搅拌 18h后停止,得乳白色稠液. 在箱式 电阻炉里,分别在不同的温度下燃烧,保温 2h后,即得到一系列 $x \pmod{80}$ %的 Sm³⁺/TD₂ (s-e-c)纳米 催化剂粉体.

1.2 催化剂的表征

XRD在英国 Bede公司 XRD DI SYSTEM 型多功能 X射线衍射仪上进行, Cu K 辐射源, 扫描范 围 20 ~80 °, 由 Scherrer公式 $D = 0.89 / (\cos)$ 计算晶粒的平均粒径, 其中 为 X射线波长, 为衍

2009年 4月 21日收稿.

^{*}通讯联系人, 电话: 13709733016; E-mail: cxyywf@126.com

射线本征加宽度,为半衍射角.

TEM 实验在日立公司的 H-600型透射电子显微镜上完成,辐射电压 20kV, 束流 100mA, 样品颗 粒经研磨后悬浮在乙醇溶液中经超声波振荡分散,滴加于铜网上观察.

UV-Vis吸收测试采用日立公司 U-3310型紫外可见分光光度计, 波长范围 200-700 nm.

红外 $(FT-\mathbb{R})$ 光谱在 Nicolet 5700光谱仪测定,采用 32次扫描,分辨率 4 cm⁻¹.

1.3 光催化剂的评价

实验在有加热装置的高压反应釜中进行液固相反应,催化剂用量采用 1g・1⁻¹.将催化剂加入到 0.2 mol・1⁻¹的 NaOH溶液中,经 30 min超声波振荡成悬浮液后,置于石英容器中放入高压反应釜, 出气口打开状态下向悬浮液中通 CO₂ 30m in,一方面使 NaOH溶液充分吸收 CO₂;另一方面驱赶釜体 内的空气.关闭出气口开关,保持 CO₂一定压强后打开置于釜底的汞灯 (365 nm)光源进行反应.反应 一定时间后,抽取反应器内溶液及釜顶冷凝下的蒸气由 SP-2000B型气相色谱仪进行离线分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1为不同煅烧温度下 1.0% Sm³⁺/TO₂的 XRD 谱图,所制备的样品在衍射角 2 为 25.38 °, 37.88 °, 48.25 等位置出现了分别对应于 (101), (004), (200)晶面的锐钛矿相的特征峰. 与纯 TO₂ 标准图谱对照, 600 和 700 煅烧的样品未出现金红石相的特征峰,说明钐元素的加入使得 TO₂的 锐钛晶型的热稳定性增强,提高了向金红石相转变的温度.可以看出,随着煅烧温度的升高,衍射峰 的强度增大,说明样品的结晶程度有所提高.从 XRD 谱图中没有检测到任何稀土氧化物的特征峰.

根据锐钛矿在 2 = 25.38 的特征峰的半峰宽,当煅烧温度为 450 、500 、600 和 700 时, 晶粒的平均粒径分别为 9.6mm、11.1mm、12.1mm和 16.5mm,可明显看出随着热处理温度的升高,样 品的粒径明显增大,这说明热处理对样品晶粒的长大有着重要的影响,热处理促进了材料的结晶.

图 2为溶胶 凝胶法和溶胶 乳化 燃烧法制备的 500 下煅烧的催化剂的 XRD分析,四种样品均只 出现锐钛矿相特征峰,而溶胶 乳化 燃烧法制的催化剂其 (101)晶面的衍射峰没有溶胶 凝胶法所制的 催化剂的衍射峰尖锐,未掺杂的催化剂比掺杂后的衍射峰更尖锐,这说明催化剂的晶型转变由温度决 定,不同的制备方法和 Sm 元素的掺杂对催化剂粒径的大小有一定的影响. 从样品的 XRD 谱图中 (101)晶面衍射峰的局部放大图可以看出, Sm 元素的掺杂,其 XRD (101)峰的位置向 2 小角度方向 发生了移动,也出现了宽化现象. 宽化现象表明稀土掺杂扩大了 TD₂的晶胞空间,使稀土离子取代 T⁴⁺离子进入晶格中成为可能;同时也意味着样品中可能存在一定量的非晶态成分.





 $1.0\%~\text{Sm}^{^{3\,+}}~/\text{TiO}_2~~\text{catalysts}$

由表 1可以看出,溶胶 乳化 燃烧法制备的样品的粒径明显小于溶胶 凝胶法制备的样品.这是由于表面活性剂的存在和燃烧过程中产生的气体使得 TD₂粉末能够均匀分散在体相中,减少其团聚生长现象.掺杂后的样品的粒径小于未掺杂的样品,说明钐掺杂抑制了晶粒的增长,根据文献 [6]报道稀 土掺杂 TD₂有利于 TD₂晶体的细化.

表 1 不同方法制备的纯 TD_2 和 Sm^{3+}/TD_2 催化剂的平均晶粒半径

	Table 1 Partic	le size of TO_2 and 1.0% Sm	n^{3+}/TO_2 catalysts	
催化剂	溶胶 凝胶法		溶胶 乳化 燃烧法	
	纯 TiO ₂	$1.0\% \text{ Sm}^{3+}/\text{TiO}_2$	纯 TiO2	$1.0\% \text{ Sm}^{3+}/\text{TiO}_2$
d/nm	20.5	11.1	12.2	9.0

图 3为三种不同催化剂的紫外 可见光区吸收光谱图. 由图 3可以看出,所有催化剂在波长小于 400nm 的区域均有很强的吸收,掺杂后的催化剂有更强的紫外光吸收性能,另在 350—420nm 范围内 的光学吸收边附近存在一些差别, Sm 掺杂使吸收带边发生了红移,并在 450—500nm 范围内也出现了 强度较弱的吸收带,这表明 TO₂的带隙能减少^[7],使其光催化活性可能有所提高.

图 4为纯 TD₂和掺杂 1.0% Sm³⁺ /TD₂的 R光谱.由图 4可以看出,在波数 3400cm⁻¹左右的较宽 吸收峰为纳米粒子表面吸附少量水份形成的表面 Ti—OH伸缩振动吸收峰,说明样品含有 —OH基 团,从峰的强度比较来看,各样品的表面羟基的含量是不同的,1.0% Sm³⁺ /TO₂ (s-e-c)的吸收峰强 度最大.稀土离子 Sm的掺杂可使催化剂表面的羟基增多,表面羟基可与光生空穴反应生成活性羟基,一方面使光生电子与空穴有效分离;另一方面使生成的较多强氧化性羟基参与光催化反应,从而 有效地提高催化活性.



Fig. 3 UV-V is spectra of different catalysts



Fig. 4 I spectra of TiO_2 and 1.0% Sm³⁺ /TiO₂ catalyst

2.2 不同制备方法对催化活性的影响

分别将等量的 1% Sm³⁺ /TO₂ (s-g)和 1% Sm³⁺ /TO₂ (s-e-c)催化剂在相同的反应条件下进行比较, 结果见图 5. 由图 5看出,溶胶 乳化 燃烧法制备的催化剂的产量略高,分析其原因,可能与催化剂 较小的晶粒尺寸有关,光催化剂晶体粒径减小,表面吸附的原子数量迅速增加,光吸收效率变高,另 外,体系的比表面越大,反应面积就大,就越有利于提高光催化活性. 当催化剂的颗粒粒径在 1— 10mm时,量子尺寸效应变得明显,导致能隙变宽^[8],从而提高光生电子和空穴对的氧化 还原能力, 量子化程度增大有利于光催化活性的提高.

2.3 钐掺杂量对反应的影响

7

图 6为两种方法制备的钐掺杂的催化剂对目的反应的催化活性的对比.可以看出,两种方法制备 的催化剂都有一最佳的掺杂值,低于或高于此值都不利于发挥最佳的光催化活性.实验表明,当钐的 掺杂量是 Sm /Ti摩尔比为 1%时,催化剂的光催化活性最好,这可能是当掺杂量较低时,半径较大的

483

Sm³⁺ (Tf⁴⁺半径为 0.068nm, Sm³⁺半径为 0.108nm)以间隙原子或替代原子形式进入晶格,引起晶格膨胀,有利于光催化活性的提高;另一方面,当掺杂量过大时, Sm³⁺在结晶过程中发生了一定程度的 聚集,这样它们在晶粒中可能分离出来成为孤立的岛,这些岛的出现破坏了 TD₂晶粒晶格周期性势场 的完整性,进而促进了电子 空穴对复合,阻碍了电子和空穴向表面的传递,所以不利于光催化性能 的提高.



2.4 Sm³⁺掺杂机理探讨

在 TD₂晶体中, Tf⁺⁺的 O²⁺配位数为六配位, 如果 Sm³⁺取代晶格位置上的 Tf⁺⁺或者进入晶格间 隙,导致 TD₂晶格中将缺少一个电子,为了达到电荷平衡,必然在近邻形成氧空位,该空位被 Sm³⁺ 所束缚,同时其它 O²因受到微扰也进行相应移动. 根据能带理论知识,空位的附加能级在禁带底部, 只需较低能量即可捕获价带中的电子而消失,所以掺杂 Sm³⁺后,可能拓展了吸收光谱范围,从而提 高了光催化活性. 另外, Sm³⁺/Sm²⁺标准还原电位为 - $1.55v^{[9]}$,因而 Sm³⁺易捕获电子而被还原成为 Sm²⁺,从而降低电子与空穴的复合率,提高了 TD₂的光催化活性. 整个反应过程可能如下:

$$TO_{2} + hv \rightarrow e^{-} + h^{+} + TO_{2}$$

$$2H_{2}O + 4h^{+} \rightarrow O_{2} + 4H^{+}$$

$$H^{+} + e^{-} \rightarrow H \cdot$$

$$CO_{2} + e^{-} \rightarrow \cdot CO_{2}^{-}$$

$$CO_{2}^{-} + 6H \cdot + h^{+} \rightarrow CH_{3}OH + H_{2}O$$

3 结论

掺杂 Sm³⁺后的 TD₂纳米微粒的光谱响应范围向可见光方向拓展,且在紫外区的光吸收强度增大, 一定量的 Sm³⁺掺杂增强了催化剂对光的利用率,更利于产生光生电子 空穴对,提高了光催化的活 性;不同方法制备的催化剂其催化活性不同,由溶胶 乳化 燃烧法制备的催化剂晶粒更小,比表面积 较大且更均匀,故其催化活性也较好,离子的掺杂量对催化活性有明显的影响,结果表明,催化剂的 Sm³⁺最佳掺杂量为 1%.

参考文献

- Yamashita H, Nishiguchi H, Kamada N et al, Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TO₂ and Cu/TO₂ Catalysts [J].
 Res. Chan. Intermed., 1994, 20 815-823
- [2] Keita Ikeue, Masakazu Anpo, Characterization of Self-Standing Ti-Containing Porous Silica Thin Films and Their Reactivity for the Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O [J]. Catalysis Today, 2002, 74 241–248
- [3] Tseng HH siang, Wu Jeffrey C S, Chou Hsin-ying, Effects of Sol-Gel Procedures on the Photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ Photoreduction.
 [J] . Journal of Catalysis, 2004, 221 432-440
- [4] 陈崧哲,钟顺和,肖秀芬等,Cu/WO₃-N的上光促表面催化二氧化碳与水合成甲醇反应的规律 [J].催化学报,2003,**24** 67—72

- [5] Guoqing Guan, Tetsuya Kida, Reduction of Carbon Dioxide with Water under Concentrated Sunlight Using Photocatalyst Combined with Fe-Based Catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 249 11–18
- [6] 陈俊涛,李新军,杨莹,稀土元素掺杂对 TO2薄膜光催化性能的影响 · [J] · 中国稀土学报, 2003, 21 67-71
- [7] Yu J C, Yu J G, Ho W K et al., Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TO₂ Ponders
 [J] . Chan istry of Materials, 2002, 14 (9) 3808–3816
- [8] 曹茂盛,关长斌,徐甲强等,纳米材料导论 [M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001,6—13
- [9] 黄春辉,稀土配位化学 [M],北京:科学出版社, 1997

Sm^{3+}/TiO_2 CATALY ZED PHO TO -SYNTHES IS OF M ETHANOL FROM CARBON D D X D E AND WATER

CHAO X ian-yu¹ ZHANG N ing² J IAN L i-juan²

Salt Lake Department of Chemistry Institute, Qinghai University, Xining, 810016, China;
 Chemistry Department of Nanchang University, Nanchang, 330031, China)

ABSTRACT

Photocatalytical reduction of carbon dioxide to methanol in an aqueous solution was investigated. The photocatalysts, Sm^{3+} doped T O_2 , was prepared by sol-gel method or sol- emulsion-combustion method. The catalyst was characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), TEM, UV-V is diffuse reflection spectra and **R** analysis. The effect of preparation methods and quantity of ions dopant on the activity of the catalyst, was investigated. The doping increased the specific surface area of the catalyst, and made the particles more uniform. The sol-emulsion-combustion method produced catylets with smaller particle size, larger specific surface area and higher photocatalytic activity than the sol-gel method.

Keywords: photocatalysis, TO_2 , lanthanide doping, Sm^{3+} , methanol