

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

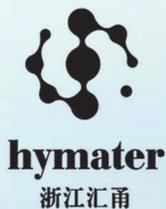
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



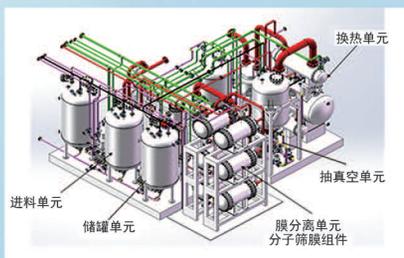
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

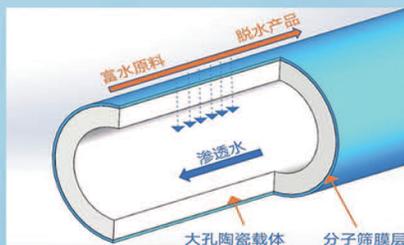


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

Z 型 g-C₃N₄/WO₃·H₂O 的制备 及其光催化 CO₂ 还原性能

张健¹, 翁森^{1,2}, 石俊杰¹, 蔡静宇^{1,2*}, 肖龙强^{1,2*}

(1. 福州大学 石油化工学院, 福建 福州 350108; 2. 清源创新实验室, 福建 泉州 362801)

摘要: 以石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 和二水合钨酸钠为原料, 采用水热合成法制备了复合材料 g-C₃N₄/WO₃·H₂O (CNW-1), 通过 XRD、XPS、SEM、TEM 对其进行了表征, 探究了 298 K、0.1 MPa 条件下其对 CO₂ 的可见光催化还原性能, 并提出了可能的反应机理。通过调控 WO₃ 结晶水含量可以实现 CO 和 CH₄ 的产率调节, 在反应 10 h 后, CNW-1 具有最高的 CH₄ 产率 (0.33 μmol/g), 而 g-C₃N₄/WO₃ (CNW) 具有最高的 CO 产率 (0.67 μmol/g)。该研究为 CO₂ 选择性还原为 C1 化合物提供了一种有效策略, 同时突出了以 g-C₃N₄ 作为半导体构建 Z 型光催化体系在催化领域的应用潜力。

关键词: 二氧化碳; 光催化还原; 石墨相氮化碳; 三氧化钨; Z 型光催化剂; 催化技术

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0858-07

Preparation and photocatalytic CO₂ reduction performance of Z-scheme g-C₃N₄/WO₃·H₂O

ZHANG Jian¹, WENG Sen^{1,2}, SHI Junjie¹, CAI Jingyu^{1,2*}, XIAO Longqiang^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, Fujian, China)

Abstract: Composite material g-C₃N₄/WO₃·H₂O (CNW-1) was synthesized by hydrothermal reaction from graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) and sodium tungstate dihydrate. The composite material obtained was then characterized by XRD, XPS, SEM and TEM, and its visible light catalytic CO₂ reduction performance at 298 K and 0.1 MPa was evaluated, the possible reaction mechanism was proposed. It was found that the yield of CO and CH₄ could be regulated by adjusting the crystal water content in tungsten trioxide. CNW-1 had the highest yield of CH₄ (0.33 μmol/g), while g-C₃N₄/WO₃ (CNW) had the highest CO yield (0.67 μmol/g) after 10 h of reaction. This study provides an effective strategy for the selective reduction of CO₂ to C1 compounds, and highlights the potential application of Z-scheme photocatalytic systems constructed from g-C₃N₄ semiconductor in the field of catalysis.

Key words: carbon dioxide; photocatalytic reduction; graphite phase carbon nitride; tungsten trioxide; Z-scheme photocatalyst; catalysis technology

由于化石燃料的大规模燃烧和 CO₂ 的过量排放, 能源危机和全球变暖已成为备受关注的环境问题。利用可见光将 CO₂ 转化为燃料有望同步克服全球变暖和能源供应问题^[1]。因此, 设计具有强光吸

收能力、强氧化还原电势和高电荷分离度的光催化剂至关重要。其中, 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 因具有良好的物理化学稳定性、易合成等优点被广泛应用于光催化领域^[2]。然而, 因 π-π 共轭电子体系使光

收稿日期: 2023-05-24; 定用日期: 2023-07-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230419

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2022J05128); 福建省中青年教师教育科研项目 (JAT200003); 清源创新实验室重点项目 (00221003)

作者简介: 张健 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1606745896@qq.com。联系人: 蔡静宇 (1991—), 男, 博士, 校聘副教授, E-mail: jycail991@fzu.edu.cn; 肖龙强 (1988—), 男, 博士, 副教授, E-mail: xiaolq@fzu.edu.cn。

吸收能力减弱以及光生电子-空穴对的快速重组,纯 g-C₃N₄ 光催化剂显示出较低的光催化活性。

科研人员通过优化 g-C₃N₄ 结构来提高其对 CO₂ 光催化还原效率,主要方法包括形态调控^[3]、元素掺杂^[4]、缺陷设计^[5]、构建半导体异质结^[6]和 Z 型光催化体系^[7]等。通过将 g-C₃N₄ 和成本低廉、稳定性优异同时具有高电子迁移率的金属氧化物,包括 *n* 型氧化物(如 TiO₂、ZnO、SnO₂、WO₃)和 *p* 型氧化物(如 Co₃O₄、Bi₂O₃、NiO 和 Cu₂O)复合构建 Z 型光催化体系得到人们的重点关注,此法不仅能够提高光诱导电子-空穴对的空间分离效率,还能最大限度地减少因两个不同氧化还原位点而导致的逆向反应^[8-9]。尽管在提高 CO₂ 还原方面取得了一些进展,但由于催化剂组成结构的多样性和催化体系的复杂性,Z 型 g-C₃N₄ 与氧化物复合催化机理方面仍有待阐明。一水合三氧化钨(WO₃·H₂O)是一种重要的产氧光催化剂,因其具有窄带隙和合适带边位置,使用片状 g-C₃N₄ 和 WO₃·H₂O 纳米颗粒分别作为 CO₂ 还原和 H₂O 氧化光催化剂,通过在 g-C₃N₄ 纳米片上负载 WO₃·H₂O 来构建直接 Z 型光催化体系,可大大加速光诱导载流子的传输,并且在可见光照射下可实现高效的 CO₂ 还原^[10]。

本文拟采用水热合成法合成 g-C₃N₄/WO₃·H₂O (CNW-1) 复合材料,通过 XRD、FTIR、扫描电子显微镜等对其进行结构表征,探究了 298 K、0.1 MPa 条件下其对 CO₂ 的可见光催化还原性能,并提出可能的反应机理。通过 WO₃ 结晶水含量的简单调控实现 CO 和 CH₄ 产量的调节。与常见 Z 型光催化体系性能影响因素的调控(如形态控制、缺陷工程、负载助催化剂等)不同的是,结晶水的存在能使 CNW-1 中的氧空位增加,从而促进水蒸气的分解氧化,同时更容易生成 CH₄。此外, H₂O 间形成的氢键也有利于电子传输。这项研究为 CO₂ 选择性还原 C1 化合物提供了一种有效策略,并突出了以 g-C₃N₄ 和 WO₃·H₂O 作为半导体构建 Z 型光催化体系在催化领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)、柠檬酸、葡萄糖、尿素、浓盐酸(质量分数 37%)、浓硝酸(质量分数 65%)、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;高纯 CO₂(体积分数 99.999%)、高纯氮气(体积分数 99.999%),福建久策气体股份有限公司。实验用水为去离子水。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)、ELEXSYS E580 型电子顺磁共振波谱仪(EPR),德国 Bruker

公司; NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国热电公司; JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社; Tecnai G2F20 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司; ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher 公司; Cary 50 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS),美国 Agilent 公司; iS 50 型原位红外光谱仪(*in situ* DRIFTS),美国 Nicolet 公司; GC-2014 型气相色谱仪(GC),日本 Shimadzu 公司; PCX50B 型 LED 灯(波长范围 400~800 nm,中心波长 440 nm),北京泊菲莱科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 g-C₃N₄(CN)的制备

称取 10 g 尿素于 80 °C 干燥 24 h 后,取出颗粒,研磨成粉末,将盛有尿素的氧化铝坩埚置于马弗炉中煅烧,以 3 °C/min 速率从 30 °C 加热到 500 °C 并保温 2 h,自然冷却至室温,得到淡黄色固体,即为 g-C₃N₄(CN)。

1.2.2 g-C₃N₄/WO₃·H₂O (CNW-1)和 WO₃·H₂O (W-1) 的制备

将 0.2 g Na₂WO₄·2H₂O 均匀溶解在 20 mL 浓度为 0.1 mol/L 的柠檬酸水溶液中。然后加入 0.6 g 葡萄糖,强烈搅拌 0.5 h。之后,在混合物中滴加 2 mL 盐酸(6 mol/L)并搅拌 0.5 h。搅拌结束后,将 0.1 g g-C₃N₄ 分散于 40 mL 去离子水中,搅拌均匀后,再倒入上述混合物中。之后,将所得混合物加入 100 mL 聚四氟乙烯高压釜中,检查好仪器并设定操作条件,使其在 120 °C 下反应 20 h。最后,收集所得产物以 10000 r/min 的转速离心 10 min,弃掉溶液,将沉淀物用蒸馏水洗涤 3 次,再用无水乙醇洗涤 3 次,将洗涤过的产品于 60 °C 真空干燥 10 h,即得黄色固体 CNW-1。W-1 的制备除了不添加 0.1 g g-C₃N₄,其余步骤与上述操作相同。

1.2.3 g-C₃N₄/WO₃·2H₂O (CNW-2) 的制备

将 0.2 g Na₂WO₄·2H₂O 均匀溶解在 60 mL 浓度为 4.8 mol/L 的硝酸中。然后,将 0.1 g g-C₃N₄ 均匀分散在 40 mL H₂O 中并加入上述溶液中。将混合物在 20 °C 下搅拌 24 h 后,用离心机分离混合物,用去离子水洗涤下层沉淀物。最后,将粉末状产物在 60 °C 下真空干燥 10 h,即得黄色固体 g-C₃N₄/WO₃·2H₂O (CNW-2)。

1.2.4 g-C₃N₄/WO₃·0.33H₂O (CNW-0.33) 的制备

将 0.2 g Na₂WO₄·2H₂O 均匀溶解在 20 mL 去离子水中,强烈搅拌 0.5 h。然后,将 0.1 g g-C₃N₄ 均匀分散在 40 mL 去离子水中并加入上述溶液中。将混合物放入 100 mL 聚四氟乙烯高压釜中,随后使其在 120 °C 下反应 20 h。最后,收集所得产物以 10000

r/min 的转速离心 10 min, 弃掉溶液, 将沉淀物用蒸馏水洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 将洗涤过的产品于 60 °C 真空干燥 10 h, 即得黄色固体 g-C₃N₄/WO₃·0.33H₂O (CNW-0.33)。

1.2.5 g-C₃N₄/WO₃ (CNW) 的合成

将 1.2.2 节所制得的 g-C₃N₄/WO₃·H₂O 置于真空烘箱中于 200 °C 处理 3 h, 即得黄色固体 g-C₃N₄/WO₃ (CNW)。

1.3 表征及性能测试

XRD 测试: 设置铜靶 (Cu K_α, λ = 0.15406 nm) 射线, 光栅为镍制, 工作电压 4 kV, 工作电流 40 mA, 扫描步长 0.02°, 扫描范围 2θ = 5°~80°。 **FTIR 测试:** 设置扫描次数为 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹, 按质量比 100 : 1 混合溴化钾和样品粉末, 烘烤、研磨后压成透明薄片。 **催化剂元素价态组成由 XPS 测定。** **SEM 测试:** 导电胶上放置少量粉末, 在扫描加速电压为 5 kV 下进行测试。 **TEM 测试:** 测试前用无水乙醇超声分散样品, 将样品滴在铜网上, 干燥后进行测试。 **UV-Vis-DRS 测试:** 以 BaSO₄ 作为空白, 通过积分球法对样品吸光度进行测试。 **原位红外光谱测试:** 催化剂压片处理后置于反应室中, 通过鼓气将 CO₂ 和水蒸气引入反应室, 先在黑暗环境中扫描谱图, 随后将 LED 光纤照射头对准样品, 每隔 1 h 扫描 1 次谱图。 **EPR 测试:** 微波频率 9.05 GHz, 调制振幅 2 mT, 调制频率 100 kHz, 功率 1 mW。

1.4 光催化 CO₂ 还原性能实验

室温下用硅橡胶隔膜密封的 Schlenk 管作为反应器, 以 H₂O 为还原剂, 使用 10 mW LED 灯光催化 CO₂ 还原。具体步骤为: 首先, 将 10 mg 所合成的催化剂置于 Schlenk 管中, 然后用高纯 CO₂ 填充反应器, 并通过机械泵释放空气, 反复 3 次以确保 Schlenk 瓶中的 CO₂ 纯度。通过硅橡胶隔膜将 10 μL H₂O 注入反应器。在 298 K、0.1 MPa 条件下可见光照反应一段时间后, 使用配有 TDX-01 色谱柱、氢火焰离子化检测器 (FID) 和热导检测器 (TCD) 的气相色谱仪分析 CO 和 CH₄ 的物质的量, 并按下式计算产率 (μmol/g)。

$$\text{CO 产率} = n(\text{CO}) / m(\text{催化剂}) \quad (1)$$

$$\text{CH}_4 \text{ 产率} = n(\text{CH}_4) / m(\text{催化剂}) \quad (2)$$

式中: n(CO)、n(CH₄) 分别为反应固定时间后通过气相色谱仪检测到的 CO 和 CH₄ 的物质的量, μmol; 催化剂质量为 0.01 g。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的结构表征

CN、W-1 和 CNW-1 的 XRD 谱图如图 1 所示。CN 样品在 2θ = 27.5° 左右有 1 个归属于 (002) 晶面

的衍射峰, 这是由于共轭芳香族体系的层间堆积结构造成的^[11]。此外, 在 2θ = 13.4° 左右还存在 1 个对应于 (100) 晶面的衍射峰, 这与 CN 的三嗪环结构相关。W-1 样品在 2θ = 16.5°、19.2°、23.8°、25.7°、33.4°、34.2°、35.1°、38.3° 处出现衍射峰, 归属于立方相 WO₃·H₂O 的 (020)、(011)、(120)、(111)、(040)、(200)、(002)、(220) 晶面, 没有发现杂质相, 表明合成的 W-1 晶相纯度较高。CNW-1 复合材料的 XRD 谱图与 WO₃·H₂O 相似, 没有发现归属于 CN 的特征衍射峰, 可能是 W-1 结晶性太强且 CN 含量较低所致。

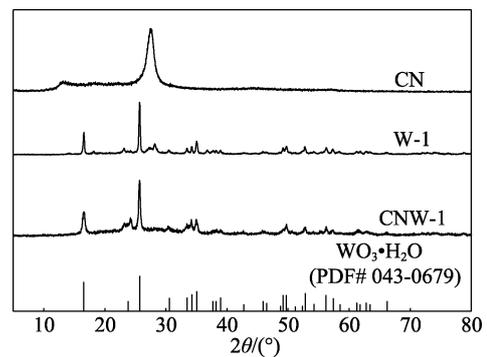


图 1 CN、W-1 和 CNW-1 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of CN, W-1 and CNW-1

采用傅里叶变换红外光谱仪来测定 CN、W-1 和 CNW-1 的结构, 结果如图 2 所示。可以看出, CN 在 2900~3600 cm⁻¹ 范围内的峰归属于吸附水和 CN 中的氨基的伸缩振动; 在 1100~1700 cm⁻¹ 之间存在多处强度不等的特征吸收峰, 这与 CN 中七嗪环的结构单元 [N(C)₃/HN(C)₂] 有关; 另外, 在 812 cm⁻¹ 处也存在三嗪基的特征峰^[12]。与 WO₃·H₂O 复合后, CNW-1 在 948 cm⁻¹ 处出现了由 W=O 振动引起的特征峰, 证实了 CN 与 W-1 共存。CNW-1 样品在 1100~1700 cm⁻¹ 之间吸收峰更明显, 表明二者之间存在一定的相互作用而不是简单的机械混合。

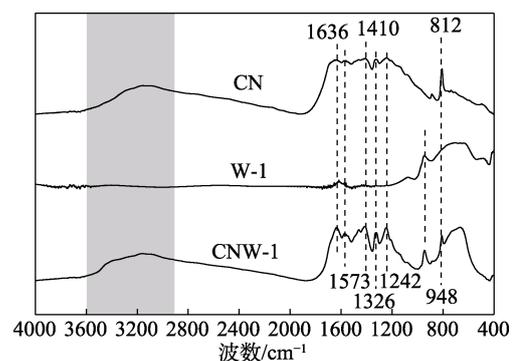


图 2 CN、W-1 和 CNW-1 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CN, W-1 and CNW-1

为了进一步探究 CN 和 W-1 之间的相互作用, 通过 XPS 测试了 CN、W-1 和 CNW-1 样品, 结果见图 3。从图 3a 可看出, CN 和 CNW-1 样品的 C 1s 窄谱都在结合能 284.6 和 288.0 eV 附近拟合出两个峰, 分别归属于 C—C/C=C 键中的碳和三嗪结构中 sp^2 杂化的碳^[13]。CNW-1 在结合能 288.1 eV 附近的峰明显弱于 CN, 这是由于引入 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 所致。

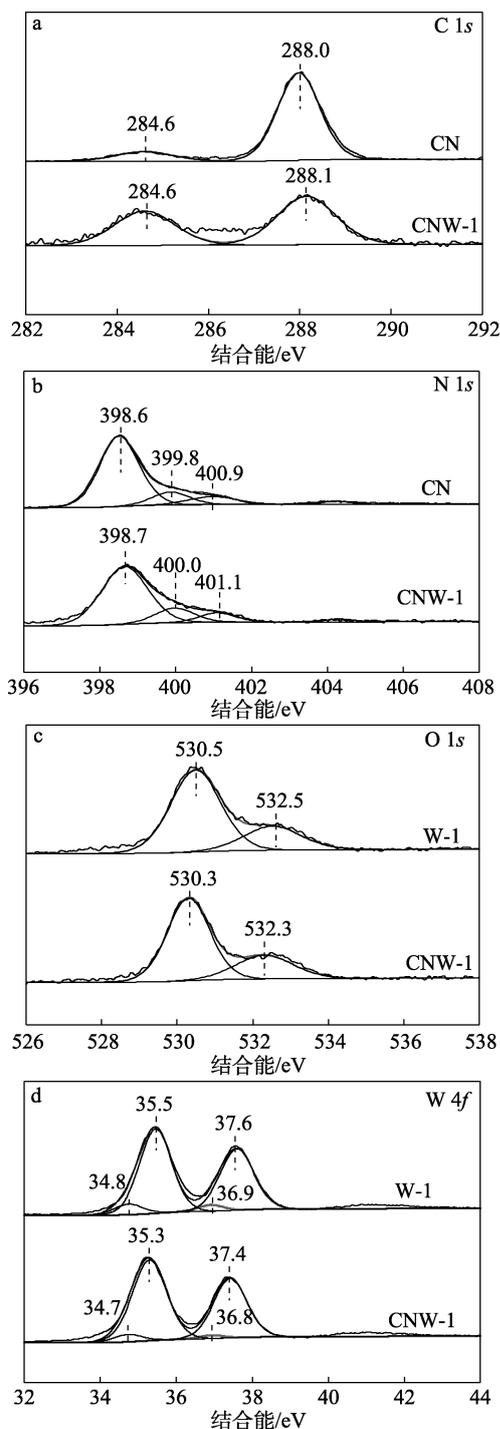


图 3 CN、W-1 和 CNW-1 的 C 1s (a)、N 1s (b)、O 1s (c) 和 W 4f (d) XPS 谱图

Fig. 3 C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) and W 4f (d) XPS spectra of CN, W-1 and CNW-1

从图 3b 可看出, CNW-1 的 N 1s 窄谱中在结合能 398.7、400.0 和 401.1 eV 处出现归属于三嗪环中 sp^2 杂化的氮、七嗪环中心的氮和氨基官能团 C—NH₂ 的氮。与 CN 相比, 这些峰的结合能普遍增加, 可能是因为 CN 与 W-1 结合后电子出现转移。由图 3c 可见, CNW-1 和 W-1 的 O 1s 窄谱中, W-1 在结合能 530.5 和 532.5 eV 处两个峰的主峰可归因于 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶格氧原子, 而 532.5 eV 处的弱肩峰对应于表面的末端羟基 (—OH)^[14]。与 W-1 相比, CNW-1 中两处峰的结合能下降。由图 3d 可见, W-1 的 W 4f 窄谱中在结合能 35.5 和 37.6 eV 处的两个拟合峰分别归属于 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2}, 表明 WO_3 中的 W 主要以 W⁶⁺ 形式存在^[15]; 在结合能 36.9 和 34.8 eV 处峰表明 WO_3 中 W 以 W⁵⁺ 形式存在^[16-17]。值得注意的是, 与 W-1 相比, CNW-1 的 W⁶⁺ 峰向较低能量移动 0.2 eV, CNW-1 样品 O 1s 和 W 4f 谱结合能的降低共同证实了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结合后电子转移的存在。此外, CNW-1 与 W-1 相比 W⁵⁺ 峰面积减小, 这可能会导致样品中氧缺陷的减少。

2.2 光催化剂的形貌分析

通过 SEM 观察 W-1 和 CNW-1 的微观形貌。图 4a 是 WO_3 纳米片的 SEM 图。可以看到, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 呈不规则块状, 尺寸较均匀, 直径在 100~200 nm。图 4b 是 CNW-1 的 SEM 图。可以看到, 大量 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 颗粒附着在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 片上。进一步对 CNW-1 催化剂进行 TEM 表征, 结果见图 4c 和图 4d。可以看出, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成了结构稳定的 CNW-1 复合光催化材料。

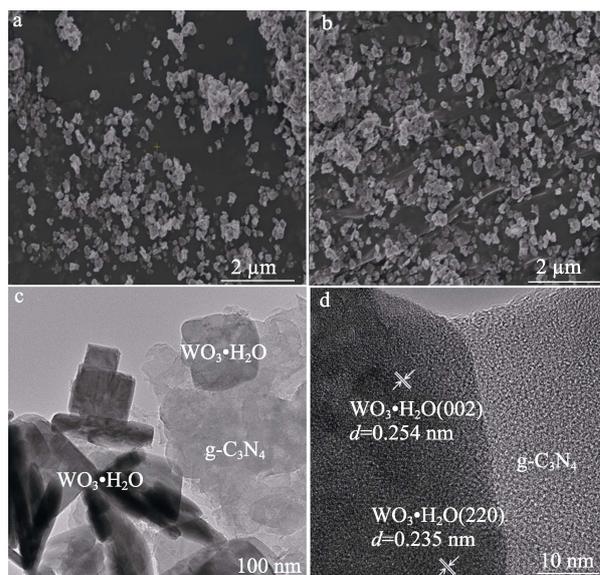


图 4 W-1 (a)、CNW-1 (b) 的 SEM 图; CNW-1 的 TEM (c) 和 HRTEM 图 (d)

Fig. 4 SEM images of W-1 (a) and CNW-1 (b); TEM (c) and HRTEM (d) images of CNW-1

在高分辨透射电镜 (HRTEM) 中可以观察到 0.254 和 0.235 nm 的晶格条纹间距, 对应于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 (002) 和 (220) 晶面, 其与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成了紧密的界面接触。从结构上看, 块状 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒在片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的分散和部分嵌入有利于二者之间界面电荷的转移。

2.3 光催化剂的光学性能与催化 CO_2 还原性能分析

通过 UV-Vis DRS 测试 CNW-1、CN 和 W-1 的光学性质, 结果见图 5。W-1 吸收带边在 476 nm, CN 的吸收带边在 468 nm, W-1 的可见光吸收能力强于 CN, 这可能是由于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中存在氧缺陷而引起的^[18]。两者复合之后, CNW-1 的吸收带边减小到 440 nm, 即禁带宽度 (E_g) 约为 2.8 eV, 说明两者之间可能形成了紧密结构, 减少了缺陷。虽然 CNW-1 的光吸收范围降低, 但仍对 440 nm 以下的可见光具有响应。

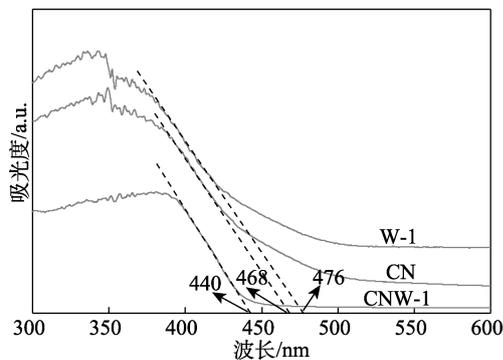


图 5 CN、W-1 和 CNW-1 的 UV-Vis DRS 谱图
Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of CN, W-1 and CNW-1

接着对 CN 和 CNW-1 光催化 CO_2 还原性能进行探究, 结果见图 6。

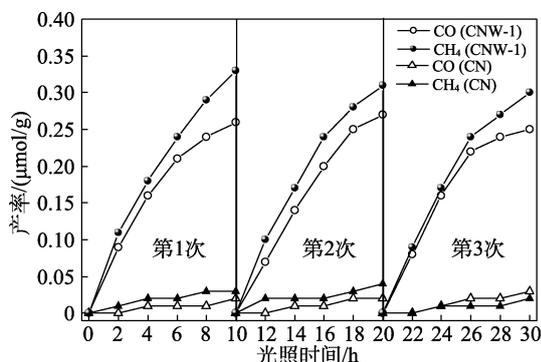


图 6 CNW-1 和 CN 可见光催化 CO_2 还原反应中 CO 、 CH_4 产率随时间的变化
Fig. 6 Changes of CO and CH_4 production with time in visible light CO_2 reduction reaction catalyzed by CNW-1 and CN

如图 6 所示, 可见光照射 10 h 后, CN 催化 CO_2 还原为 CO 和 CH_4 的产率分别仅为 0.02 和

0.03 $\mu\text{mol/g}$ 。值得注意的是, 当使用 CNW-1 作为催化剂时, CO 和 CH_4 的产率分别达到 0.26 和 0.33 $\mu\text{mol/g}$, 这可能是由于, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的引入改善了 CN 的能带结构, 使其对 CO_2 还原性能大幅提高。

通过未加催化剂或未光照条件下的空白实验发现, CNW-1 催化 CO_2 还原反应均没有 CO 和 CH_4 生成。相同条件下, 用 N_2 代替 CO_2 作为反应气氛也没有产物生成, 说明 CO 和 CH_4 确实是由可见光催化的 CNW-1 介导的 CO_2 还原过程所产生的。在总反应时间为 30 h 的 3 个循环测试中, CNW-1 样品显示出高度稳定性且 CO 和 CH_4 产率保持在 0.25 和 0.30 $\mu\text{mol/g}$ 。

催化反应前后 CNW-1 的 XRD 谱图见图 7。结果表明, CNW-1 在催化前后晶型结构没有发生明显改变, 说明 CNW-1 在该催化体系中结构和性能均能保持稳定。

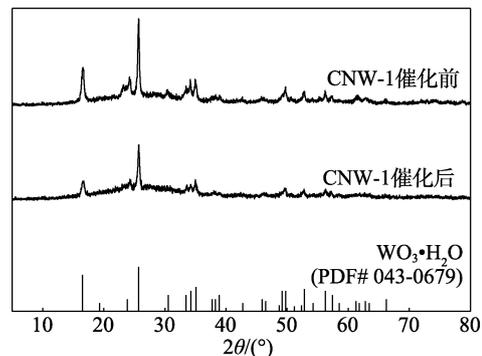


图 7 CNW-1 催化剂使用前和循环使用 3 次后的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of CNW-1 before and after three cycles use

通过 *in situ* DRIFTS 在线监测 CNW-1 可见光催化 CO_2 还原随时间变化的过程, 结果见图 8。

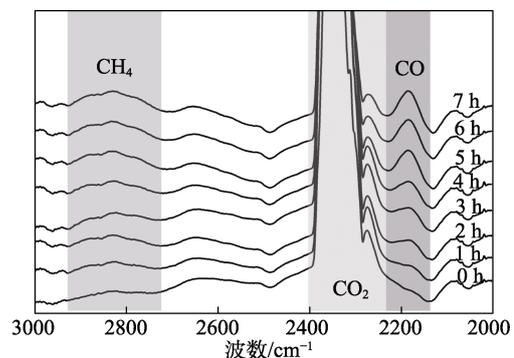


图 8 CNW-1 可见光催化 CO_2 还原随时间变化的 *in situ* DRIFTS 图
Fig. 8 *In situ* DRIFTS spectra of CO_2 reduction catalyzed by CNW-1 under visible light

如图 8 所示, 在腔体中通入 CO_2 后在 2230~2400 cm^{-1} 出现归属于 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰。在引入水蒸气、可见光照射 7 h 的过程中, 2720~2930 cm^{-1}

处逐渐出现吸收带,对应于 CH_4 中 C—H 键的拉伸振动^[19]。在 $2130\sim 2230\text{ cm}^{-1}$ 内逐渐出现的 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键伸缩振动峰,可归因于 CO 在 CNW-1 样品上的吸附。

2.4 光催化选择性还原 CO_2 的可能机理

CN、W-1、CNW-1 (光照前) 和 CNW-1 (光照后) 的电子顺磁共振 (EPR) 谱图如图 9 所示,证明了催化剂中不成对电子的存在。W-1 中电子磁矩 (g)=2.003 的信号归属于 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的氧空位^[20]。由于 CN 中的七嗪环包含不成对的 π 电子,因此, CN 在 $g=2.005$ 处具有共振信号^[21]。与 CN 相比, CNW-1 的共振信号强度降低,说明复合的 CNW-1 中电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 往 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 迁移,导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上不成对 π 电子和 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氧缺陷减少,因此,信号强度降低,这与 XPS 表征结果一致。但是,在可见光照射下, CNW-1 的共振信号强度大幅提高,说明光照使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 未成对 π 电子和 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氧缺陷增加,证实了 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的光生电子转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生空穴中,即 CNW-1 中确实存在光生电荷转移。

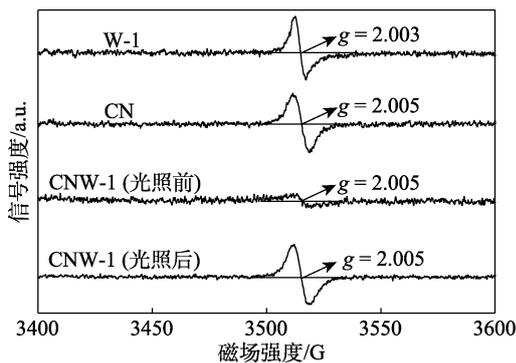


图 9 CN、W-1、CNW-1 (光照前) 和 CNW-1 (光照后) 的 EPR 谱图

Fig. 9 EPR spectra of CN, W-1 and CNW-1 (before illumination) and CNW-1 (after illumination)

根据以上实验结果和分析,提出了 CNW-1 光催化 CO_2 还原为 CO 和 CH_4 的可能机理,如图 10a 所示。

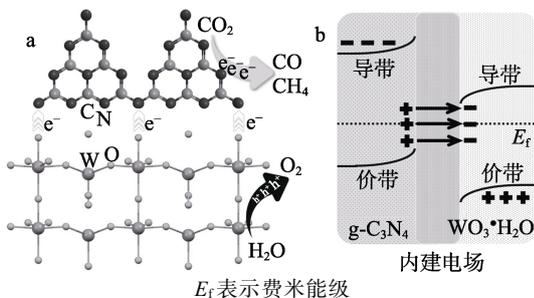


图 10 CNW-1 界面示意图 (a); $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 能带及界面内部电场示意图 (b)

Fig. 10 Schematic illustration of CNW-1 interface (a); Schematic diagram of energy band and electric field inside the interface between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b)

在 LED 光照射下, CN 被激发后在其导带中产生电子,该电子可将 CO_2 还原为 CO 和 CH_4 ; 同时, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 价带中积累的空穴可将 H_2O 氧化为 O_2 ^[22]。结合 EPR 结果可知, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的光生电子会转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生空穴中,并构建起如图 10b 所示的内建电场,加速光生载流子的分离和转移,降低电子-空穴复合率,从而保留强氧化还原能力的光生电子和空穴,实现更有效的 CO_2 还原。

为了验证结晶水在催化中的作用,采用 XRD、TEM 表征 CNW、CNW-0.33 和 CNW-2 的结构,结果见图 11 和图 12。由图 11 可以看出, CNW、CNW-0.33 和 CNW-2 分别与 WO_3 、 $\text{WO}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶型匹配,证明了 CNW、CNW-0.33 和 CNW-2 的成功合成。图 12 表明,3 个样品中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 也是紧密接触的。其中, CNW 和 CNW-2 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 接触程度大于 CNW-1,这可能有利于光生电荷的传输。

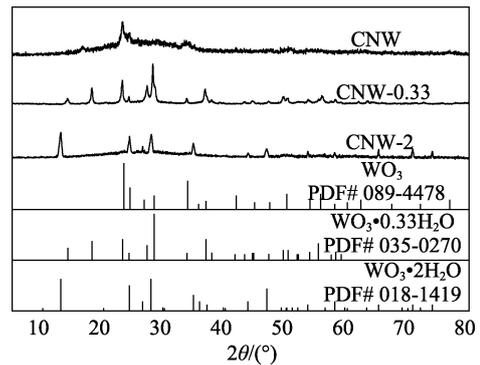


图 11 CNW、CNW-0.33 和 CNW-2 的 XRD 谱图
Fig. 11 XRD patterns of CNW, CNW-0.33 and CNW-2

CNW、CNW-0.33、CNW-1 和 CNW-2 催化 CO_2 还原中 CO、 CH_4 产率随时间变化见图 13。可以看出,在相同光照条件反应 10 h 后, CNW-2 催化剂的 CO 产率为 $0.18\ \mu\text{mol/g}$, CNW-0.33 催化剂的 CO 产率为 $0.53\ \mu\text{mol/g}$, 而 CNW 可达 $0.67\ \mu\text{mol/g}$, 说明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 复合催化剂中 WO_3 含结晶水量越少,相同时间内生成的 CO 量越多。值得一提的是,对于 CH_4 而言趋势正好相反。CNW-2 的 CH_4 产率为 $0.40\ \mu\text{mol/g}$, CNW-0.33 的 CH_4 产率为 $0.13\ \mu\text{mol/g}$, 而 CNW 仅为 $0.03\ \mu\text{mol/g}$ 。结合 CNW-1 的实验结果可以推断, Z 型结构的存在提高了 CO_2 还原反应中电子的转移能力,使 CNW、CNW-0.33、CNW-1 和 CNW-2 的 CO 和 CH_4 产率相比于 CN 都大幅提高。 CH_4 产率从高到低依次为 CNW-2、CNW-1、CNW-0.33 和 CNW,说明结晶水的存在有利于 CH_4 产率的增加。

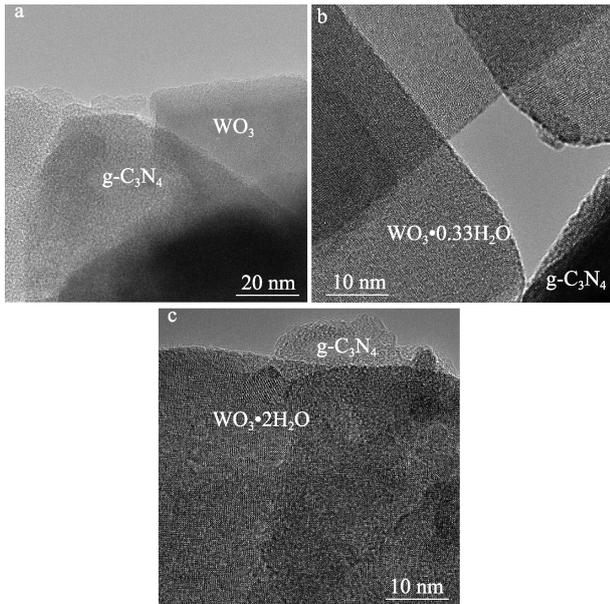


图 12 CNW (a)、CNW-0.33 (b) 和 CNW-2 (c) 的 TEM 图
Fig. 12 TEM images of CNW (a), CNW-0.33 (b) and CNW-2 (c)

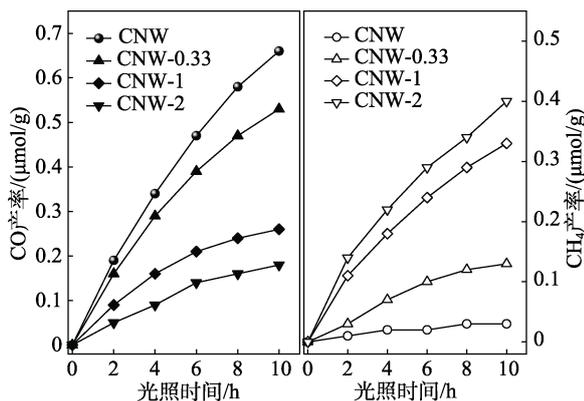


图 13 CNW、CNW-0.33、CNW-1 和 CNW-2 可见光催化 CO₂ 还原中 CO、CH₄ 产率随时间变化
Fig. 13 Change of CO and CH₄ production in photocatalytic CO₂ reduction by CNW, CNW-0.33, CNW-1 and CNW-2 with time

水蒸气优先以未解离分子的形式吸附在 CNW-1 上 (主要是路易斯酸位点的钨离子), 考虑到 CH₄ (-0.24 V vs. NHE) 的还原电位比 CO (-0.52 V vs. NHE) 更正^[23], 结晶水的存在使 CNW-1 中的氧空位增加, 从而促进了水蒸气的分解氧化, 同时更容易生成 CH₄^[24]。此外, 水分子间形成的氢键也有利于电子传输。这也证明了通过调控复合催化剂中 WO₃ 结晶水的含量来进行 CO₂ 的选择性还原是可行的。

3 结论

(1) 采用水热合成法制备了 g-C₃N₄/WO₃·H₂O (CNW-1) 复合材料, WO₃·H₂O 与 g-C₃N₄ 形成紧密的界面接触, 有利于二者之间的电荷转移。

(2) 探究了 298 K、0.1 MPa 条件下 CNW-1 对 CO₂ 的可见光催化还原性能, 在反应 10 h 后, CNW-1 具有最高的 CH₄ 产率, 约 0.33 μmol/g。

(3) 通过调控 WO₃ 结晶水含量可以实现 CO 和 CH₄ 的产率调节, WO₃ 结晶水含量越多, 相同时间内生成的 CH₄ 量越多。

参考文献:

- [1] KURIKI R, SEKIZAWA K, ISHITANI O, *et al.* Visible-light-driven CO₂ reduction with carbon nitride: Enhancing the activity of ruthenium catalysts[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(8): 2406-2409.
- [2] KURIKI R, MATSUNAGA H, NAKASHIA T, *et al.* Nature-inspired, highly durable CO₂ reduction system consisting of a binuclear ruthenium(II) complex and an organic semiconductor using visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(15): 5159-5170.
- [3] LIU D, TONG N, ZHANG Z Z, *et al.* Post-synthetic regulation of the structure, morphology and photoactivity of graphitic carbon nitride by heat-vacuum treatment[J]. *Materials & Design*, 2017, 114: 208-213.
- [4] ZHANG Y Q (张仰全), LI L F (李龙飞), ZHOU F (周峰), *et al.* Zr-doped g-C₃N₄ photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 2112-2121.
- [5] ZHANG X, MA P J, WANG C, *et al.* Unraveling the dual defect sites in graphite carbon nitride for ultra-high photocatalytic H₂O₂ evolution[J]. *Energy Environmental Science*, 2022, 15: 830-842.
- [6] ZHOU J (周进), DING L (丁玲), ZHANG T (张婷), *et al.* Preparation and properties of g-C₃N₄/CQDs photocatalytic materials [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 702-709.
- [7] SHEN L C, ZHANG L, LI N, *et al.* W-N bonds precisely boost Z-Scheme interfacial charge transfer in g-C₃N₄/WO₃ heterojunctions for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 9994-10003.
- [8] XIA P, ZHU B, CHENG B, *et al.* 2D/2D g-C₃N₄/MnO₂ nanocomposite as a direct Z-scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 965-973.
- [9] JIANG H Y, LI Y, WANG D H, *et al.* Recent advances in heteroatom doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and g-C₃N₄/metal oxide composite photocatalysts[J]. *Current Organic Chemistry*, 2020, 24(6): 673-693.
- [10] YANG Y R, QIU M, LI L, *et al.* A direct Z-scheme Van Der Waals heterojunction (WO₃·H₂O/g-C₃N₄) for high efficient overall water splitting under visible-light[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(9): 1800148.
- [11] LIU D, QIU C W, LI M B, *et al.* One-step green conversion of benzyl bromide to aldehydes on NaOH-modified g-C₃N₄ with dioxygen under LED visible light[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(12): 3270-3278.
- [12] LI Y F, JIN R X, XING Y, *et al.* Macroscopic foam-like holey ultrathin g-C₃N₄ nanosheets for drastic improvement of visible-light photocatalytic activity[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(24): 1601273.
- [13] LIU W L, WANG Y Q, QI K, *et al.* Superb photocatalytic activity of 2D/2D Cl doped g-C₃N₄ nanodisc/Bi₂WO₆ nanosheet heterojunction: Exploration of photoinduced carrier migration in S-scheme heterojunction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 933: 167789.
- [14] LIU D, SHEN J N, XIE Y Y, *et al.* Metallic Pt and PtO₂ dual-cocatalyst-loaded binary composite RGO-CN_x for the photocatalytic production of hydrogen and hydrogen peroxide[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(18): 6380-6389.
- [15] YU W L, CHE J X, SHANG T T, *et al.* Direct Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junction for H₂ production[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 219: 693-704.