

多酸基复合光催化剂的合成及其太阳光驱动CO₂制甲酸研究在实验教学中的设计与探究

胡路发¹, 李张扬¹, 居马布比·依沙克¹, 王春玲^{1,*}, 马荔^{2,*}

¹上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

²上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

摘要: 温和条件下将二氧化碳(CO₂)高效转化为高值化学品, 不仅可以实现碳资源的循环利用, 也对减缓温室效应具有重要意义。本实验基于多酸(POMs)复合催化剂制备及其应用于光催化CO₂加氢制甲酸的创新性研究成果, 设计了适合本科实验教学的综合创新实验。实验采用浸渍法将Anderson型多酸[H₆(CrO₆)Mo₆O₁₈]³⁻分散到TiO₂表面形成多酸复合光催化剂CrMo₆/TiO₂, 通过X射线粉末衍射和红外光谱解析了催化剂的结构。利用气相色谱和液相色谱对光催化产物进行分析检测, 结果显示, 光照条件下CrMo₆/TiO₂复合光催化剂可催化CO₂高选择性转化为液体产物甲酸。紫外-可见光谱分析证实, 多酸的修饰减小了TiO₂能带间隙, 增加了光谱的吸收范围, 提升了光催化性能。本实验内容涵盖了无机材料合成、仪器表征、分析检测等多门学科内容, 教学内容综合性强, 实验操作简便, 既巩固了基础化学知识, 又为后续科研打下基础。将光催化CO₂转化这一学科前沿研究领域引入本科实验教学, 增强了课程内容的时效性, 有利于提高学生的科学思维、环保意识和创新意识等综合能力。

关键词: 多酸复合催化剂; 光催化; CO₂加氢; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Design and Exploration of Synthesis of Polyoxometalates Based Photocatalyst and Their Performance of Solar Light Driven CO₂ Conversion to Formic Acid in Experimental Teaching

Lufa Hu¹, Zhangyang Li¹, Jumabubi Yisak¹, Chunling Wang^{1,*}, Li Ma^{2,*}

¹ School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China.

Abstract: The effective conversion of carbon dioxide (CO₂) into high value-added carbon-containing chemicals or liquid fuels in mild condition is greatly significant for reducing air pollution and supplementing carbon-containing energy shortages. Polyoxometalates (POMs) possess semiconductor-like properties, reversible redox properties, and structural stability, which represent a class of good electron acceptors that can effectively enhance the photocatalytic performance of semiconductor catalysts. This paper discusses an innovatively designed comprehensive experiment based on scientific research results. The CrMo₆/TiO₂ photocatalyst was prepared by loading Anderson type POMs, such as CrMo₆ on TiO₂, by the impregnation method. The material structure was analyzed by means of Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-Vis diffuse reflectance. The research results showed that CrMo₆/TiO₂ can efficiently convert carbon dioxide into formic acid and other liquid products. Anderson type POMs modification of TiO₂ can reduce the energy band gap and the energy required for photocatalysis. This experiment combines inorganic chemistry, physical chemistry, materials chemistry,

收稿: 2022-10-26; 录用: 2022-12-17; 网络发表: 2023-01-17

*通讯作者, Emails: mali@sjtu.edu.cn (马荔); wangchunling@sjtu.edu.cn (王春玲)

基金资助: 上海交通大学医工交叉项目(AH1600005); 上海交通大学教学发展基金(CTLD21J0054)

organic chemistry, analytical chemistry, and other basic chemistry courses, popularizes the concepts of synthetic chemistry and green chemistry, and improves students' environmental awareness, innovation ability, and comprehensive ability.

Key Words: POMs based catalyst; Photocatalysis; CO₂ hydrogenation; Comprehensive experiment

1 引言

二氧化碳(CO₂)等温室气体的大量排放是影响全球气候变暖的主要因素。将CO₂有效转化为高附加值燃料或化学品是减缓温室效应、缓解能源危机的有效手段。由于CO₂分子是高度对称的线型结构,在传统热催化过程中,直接活化C=O碳氧双键所需的能耗巨大。太阳能是清洁的可再生能源,利用太阳光驱动CO₂还原可以大幅降低能耗,减少化石能源消耗,实现安全绿色的碳循环^[1]。

多酸(Polyoxometalates, POMs)作为一种类半导体材料,因其优异的氧化还原性能,在光催化、光敏器件、绿色能源等领域具有广泛的应用前景^[2,3]。Anderson型多酸具有平面分子结构,便于光生电子分离,同时丰富的配位点有利于CO₂吸附^[4,5]。本实验采用简单浸渍法合成基于Anderson型多酸和TiO₂的复合光催化剂,并对其结构进行表征。光催化CO₂转化实验结果显示,CO₂高选择性转化为甲酸这一高附加值液体产物。

本实验涉及光催化材料合成、光催化反应装置实验操作以及红外光谱、固体紫外漫反射光谱、X射线粉末衍射、气相色谱、液相色谱、紫外分光光度计等仪器的使用。光催化反应条件温和绿色,操作简单安全,反应后产物易收集分析。本实验融合了无机化学、物理化学、材料化学、有机化学和分析化学等多门基础化学课程内容,适合大学高年级学生开展综合实验,有利于激发学生的实验兴趣,提高学生的实验操作能力和科学思维能力。

2 实验部分

2.1 实验目的

让学生了解并掌握光催化原理,了解Anderson型多酸的结构和制备,熟悉光催化反应,在大量研究的基础上,设计涉及Anderson型多酸/TiO₂复合光催化剂的制备、催化剂的简单表征和催化活性评价的综合性实验。让学生对光催化二氧化碳转化有较深的了解,并熟悉仪器的操作。

2.2 实验原理

2.2.1 Anderson型多酸化合物的制备

在酸性条件下,向钼酸盐水溶液中加入硝酸铬,将混合液加热至沸腾,冷却结晶,获得Anderson型多酸[H₆(CrO₆)Mo₆O₁₈]³⁻,其结构如图1所示。

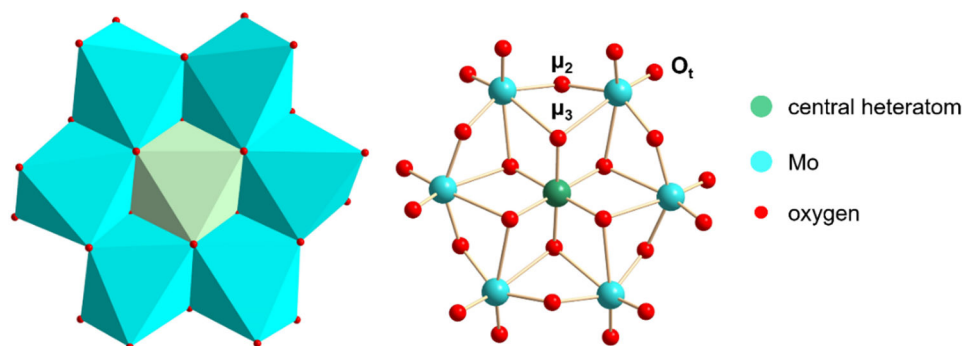


图1 平面Anderson型POMs[XM₆O₂₄]ⁿ⁻的结构示意图

其中的氧原子具有三种配位模式:两个相邻的附加金属原子和中心杂原子共有的六个三桥氧原子(μ₃-O);

两个附加金属原子共有的六个双桥氧原子(μ₂-O);连接到每个附加金属原子上的两个末端氧原子(O_t)

2.2.2 多酸复合光催化剂的制备

将Anderson型多酸 $[\text{H}_6(\text{CrO}_6)\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 溶解于去离子水中, 获得均匀的多酸水溶液, 在剧烈搅拌下向其中加入二氧化钛(TiO_2 , P25)粉末, 加热干燥, 即得 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 催化剂, 如图2所示。

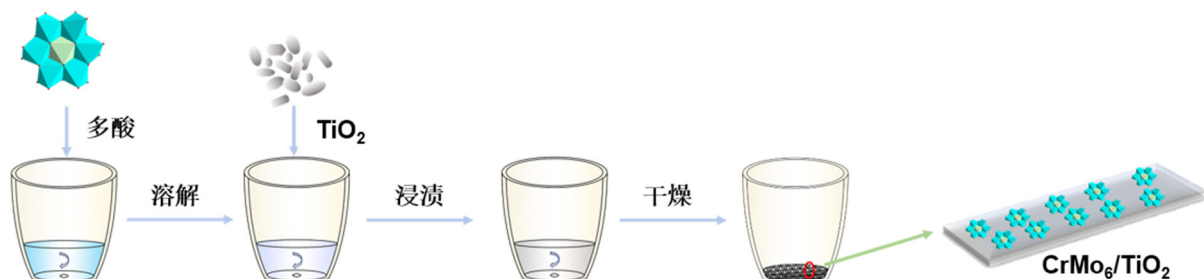


图2 浸渍法合成光催化剂

2.2.3 光催化 CO_2 催化性能

CO_2 加氢转化为甲醇、甲醛、甲酸、乙醛和乙酸的原理如式①–⑤所示,



2.3 试剂

本实验所用硝酸、钼酸钠、甲醇、甲醛、乙醛、甲酸、乙酸等均购于国药集团化学试剂有限公司, 除硝酸为化学纯外, 其余均为分析纯试剂。二氧化钛为Sigma-Aldrich公司试剂, 纯度99.5%, 硝酸铬为麦克林公司试剂, 纯度99.95%。

2.4 设备与表征方法

2.4.1 仪器设备与表征方法

使用Shimadzu XRD-6100 PC型X射线衍射仪表征催化剂的晶相($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 扫描角度为 10° – 80° , 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 使用FEI Tecnai G2STwin F20场发射透射电子显微镜表征催化剂的形貌; 使用Thermo Fisher iS10型傅里叶红外光谱表征催化剂结构, 测试范围为 500 – 1500 nm ; 使用Shimadzu UV2600型紫外-可见分光光度计对催化剂进行紫外漫反射测试, 测试范围为 200 – 800 nm 。

本实验使用的其他仪器列于表1中。

表1 实验中所用主要仪器设备

仪器名称	生产厂家	仪器型号
电子天平	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司	ME104E/02
光催化反应器	岩征仪器(上海)公司	YZPR-100(S)
电热鼓风干燥箱	上海-恒科学仪器有限公司	DHG-9053A
高温热处理电炉	上海贵尔机械设备有限公司	GRBF12/11
pH计	上海仪电智能科技有限公司	PHS-3C
气相色谱	上海科创色谱有限公司	GC-9800
液相色谱	岛津仪器(苏州)有限公司	LC16

2.4.2 光催化反应装置

光催化反应装置如图3所示, 由光源、反应系统、通气排气系统、温控系统和压力监测系统五个部分组成。

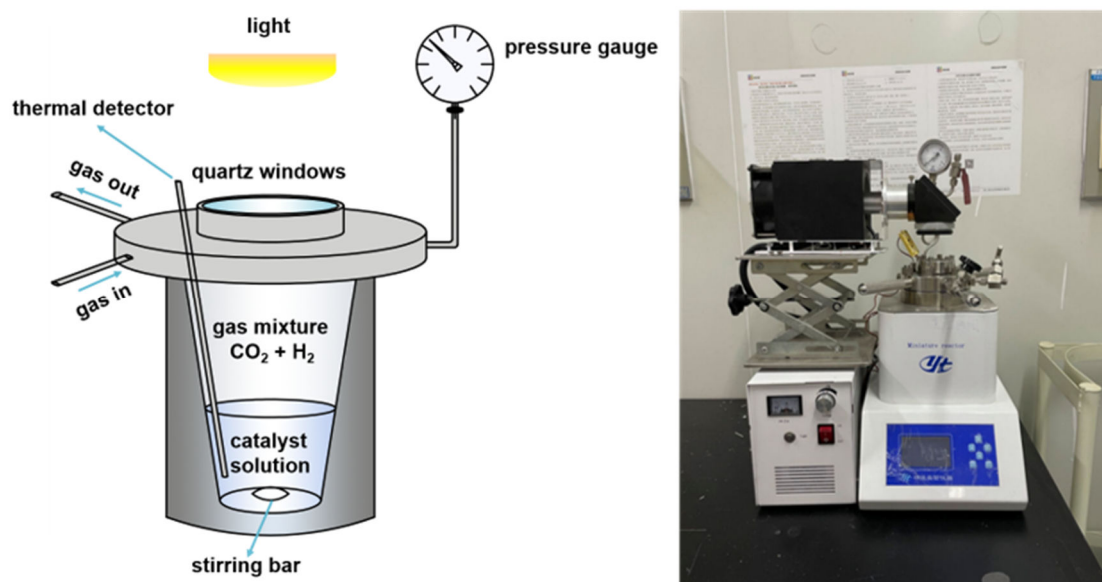


图3 反应装置示意图(左)和实物图(右)

2.4.3 光催化产物的测定

使用装有氢离子火焰监测器(FID)的气相色谱仪检测溶液中的甲醇和乙醛含量。使用高效液相色谱仪(HPLC)检测溶液中的甲酸、乙酸、丙酸等物质, HPLC的紫外线吸收检测器(VWD)检测波长为210 nm, 分析柱为Shodex RSpak KC-G (60 × 50 mm) + RSpak KC-811 (8.0 × 300 mm) × 2, 流动相为2 mmol·L⁻¹ HClO₄溶液, 洗脱方式采用等度洗脱法。采用乙酰丙酮显色法测定溶液中甲醛的含量, 其测试原理: 在乙酸-乙酸铵缓冲溶液中(pH = 6), HCHO会与乙酰丙酮和铵根离子反应生成黄色的2,6-二甲基-3,5-二乙酰基-1,4-二氢吡啶, 该物质在413 nm处有最大吸收, 因此可以用紫外-可见分光光度计间接测定溶液中甲醛的含量。

2.5 实验步骤

2.5.1 Na₃[CrMo₆O₂₄H₆]·8H₂O (CrMo₆)的制备

将14.5 g Na₂MoO₄·4H₂O溶于30 mL去离子水中, 用浓HNO₃调节溶液pH至4.5, 另将4.0 g Cr(NO₃)₃·9H₂O溶于4 mL去离子水中, 将两种溶液混合, 得到的混合液加热至沸腾1 min, 过滤, 将滤液置于150 mL烧杯中静置, 约1 h后开始析出晶体, 滤液放置2–3 h至析晶完全, 滤出产物, 冷水洗涤, 得到7.6 g紫色晶体, 收率为52.3%。

2.5.2 CrMo₆/TiO₂复合光催化剂的制备

取50 mg的固体CrMo₆粉末溶于2 mL去离子水中, 搅拌至固体完全溶解。向溶液中加入1 g TiO₂粉末(P25), 继续加热搅拌均匀, 70 °C条件下干燥, 得到的固体粉末产物为CrMo₆/TiO₂复合光催化剂。

2.5.3 光催化CO₂转化

称取15 mg催化剂, 置于反应器内胆中, 加入20 mL去离子水, 密闭装置, 用混合气(CO₂/H₂, V/V = 1 : 4)置换装置中的空气, 然后向其中通入3 MPa混合气, 在150 °C, 磁子转速为1000 r·min⁻¹, 1.5 G太阳光强下反应120 min。冷却至室温, 收集反应后液体, 测定其中的产物。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构表征

我们通过高分辨率透射电镜(HR-TEM), X射线粉末衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)等手段分析了复合光催化剂的结构。并通过固体紫外漫反射光谱研究了复合催化剂的带隙, 从而分析多酸负载氧化钛复合光催化剂光催化性能提升的原因。

复合催化剂 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 的HR-TEM表征结果显示, TiO_2 表面均匀分散了 CrMo_6 多酸小颗粒, 证明 CrMo_6 高度分散到 TiO_2 载体表面(图4a)。其中 TiO_2 的晶格间距为0.354 nm (图4b), 说明 TiO_2 的101面为催化活性表面。

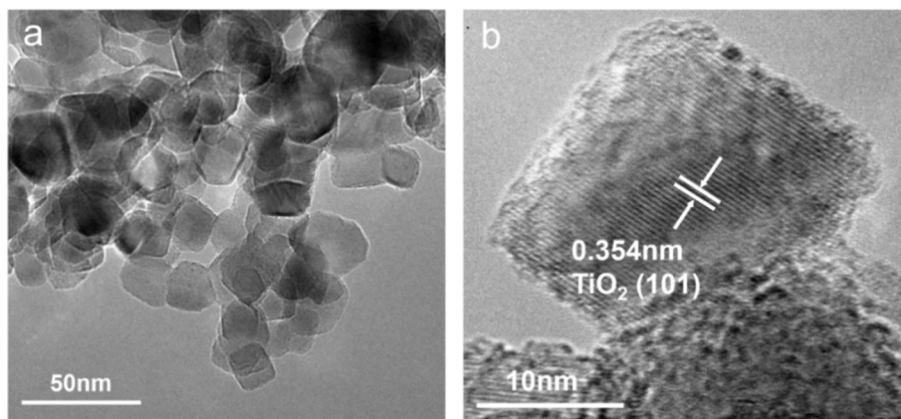


图4 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 光催化剂电镜图

Anderson结构多酸 CrMo_6 和复合光催化剂 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 的FT-IR表征结果如图5所示。在950、900和650 cm^{-1} 处分别有 $\text{Mo}-\text{O}_d$ 、 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}_a-\text{Mo}$ 的不对称伸缩振动谱带, 是Anderson结构的特征谱带, 与文献报道一致^[6], 说明合成的多酸具有Anderson型结构。在 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 催化剂的FTIR光谱图中, 可以明显看出Anderson型特征振动谱带, 尤其是 $\text{Mo}-\text{O}_d$ 键和 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 键不对称伸缩振动, 这表明合成的 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 复合催化剂中, CrMo_6 成功负载在 TiO_2 上, 并保持了Anderson型基本结构。

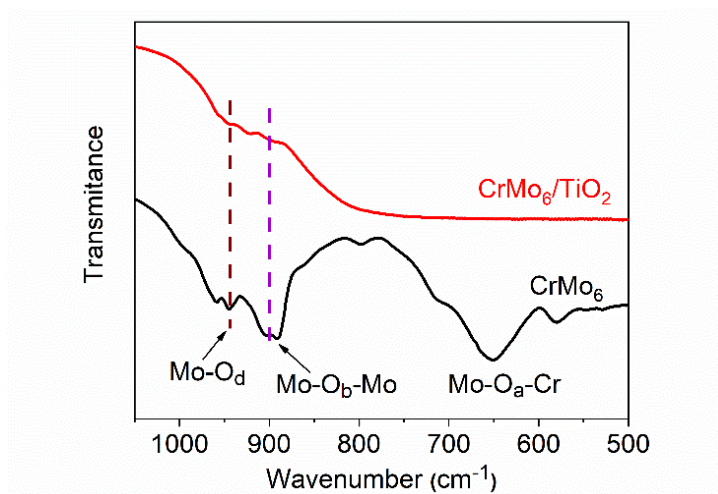


图5 CrMo_6 和 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 的FTIR图

XRD结果如图6所示, 复合光催化剂CrMo₆/TiO₂峰型与TiO₂的数据匹配度更高。这主要是因为多酸负载量过低, 仅为5%的质量浓度(摩尔浓度大约为0.33%), 因而无法显示XRD特征峰。复合光催化剂中多酸分子CrMo₆的高度分散也是导致无法出现多酸分子的XRD特征峰的原因之一。

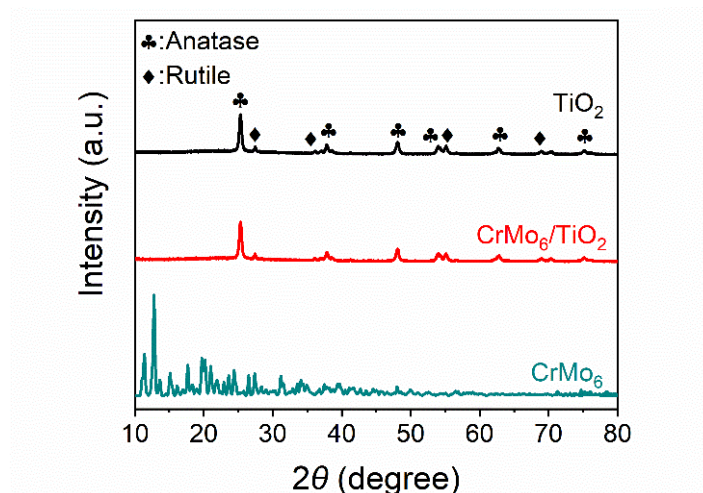


图6 TiO₂、CrMo₆和CrMo₆/TiO₂催化剂的XRD图

利用固体紫外-可见光光谱测定了TiO₂和CrMo₆/TiO₂的能带结构。如图7a所示, 复合催化剂CrMo₆/TiO₂在可见光附近有吸收峰, 说明多酸的加入增加了催化剂的可见光吸收范围。利用Tauc plot法求禁带宽度如图7b所示, 基于以下公式:

$$(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

其中, α 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度。指数 n 与半导体类型直接相关: 直接带隙半导体: $n = 1/2$; 间接带隙半导体: $n = 2$ 。通过切线与坐标轴的交点, 可以计算出TiO₂ (P25)的能带间隙为2.97 eV, CrMo₆/TiO₂的能带间隙为2.62 eV。说明负载了Anderson型多酸的催化剂的能带间隙比纯TiO₂ (P25)大幅减小, 证明了光生电子从价带跃迁到导带所需要的能量更低, 跃迁更加容易发生。

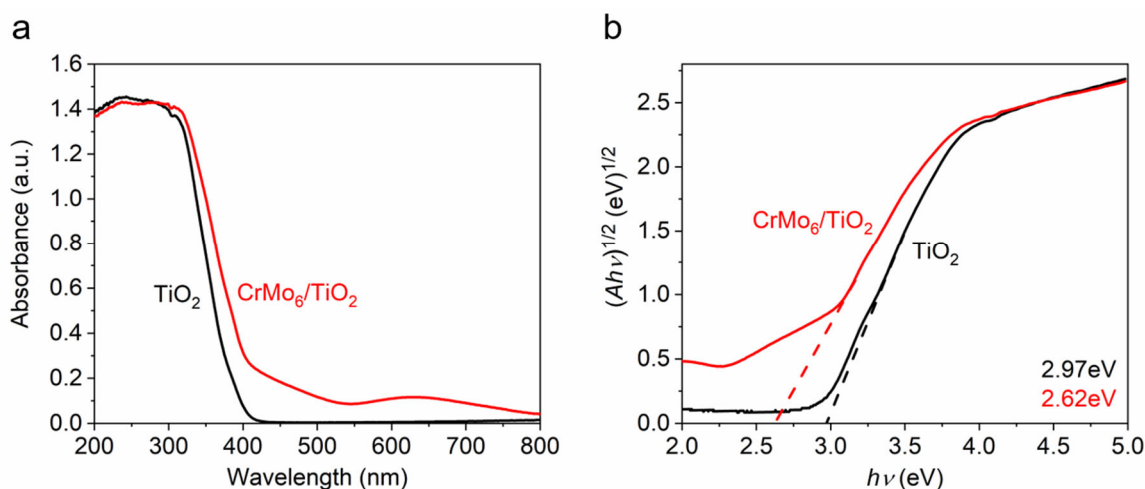


图7 TiO₂和CrMo₆/TiO₂的结构表征图

(a) 紫外-可见光光谱; (b) 利用Tauc plot法测定催化剂的能带间隙图

3.2 光催化反应性能讨论

TiO₂和多酸复合催化剂CrMo₆/TiO₂光催化CO₂还原反应结果如表2和图8a所示。

相比于传统TiO₂光催化剂,负载了Anderson型多酸的复合催化剂CrMo₆/TiO₂催化CO₂转化为甲酸的产量从42.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 提升至326.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$,产量是原来的7.7倍。甲酸的选择性从22.2%提升至59.1%,选择性提升了1.6倍。说明多酸复合催化剂可以有效地将CO₂转化甲酸产物。分析原因,可能是由于多酸的修饰减小了TiO₂能带间隙,从而增加了光谱的吸收范围,提高了太阳光的利用效率。同时,负载在TiO₂上的CrMo₆多酸会及时转移光生电子,减少光生电子和光生空穴的复合,从而提升了光催化反应性能。相同体系,不加光照的黑暗条件下,几乎很少的CO₂被转化(图8b),这也进一步证实了在该体系是光催化反应体系,光照是必不可少的条件。

表2 CO₂转化数据表(单位: $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)

催化剂	甲醇	乙醛	甲酸	乙酸	甲醛	总量
TiO ₂	5.0	24.6	42.2	94.3	42.3	208.4
CrMo ₆ /TiO ₂ (光照)	2.9	18.8	326.0	120.8	83.5	552.0
CrMo ₆ /TiO ₂ (黑暗)	1.5	0.0	15.8	5.1	10.7	33.1

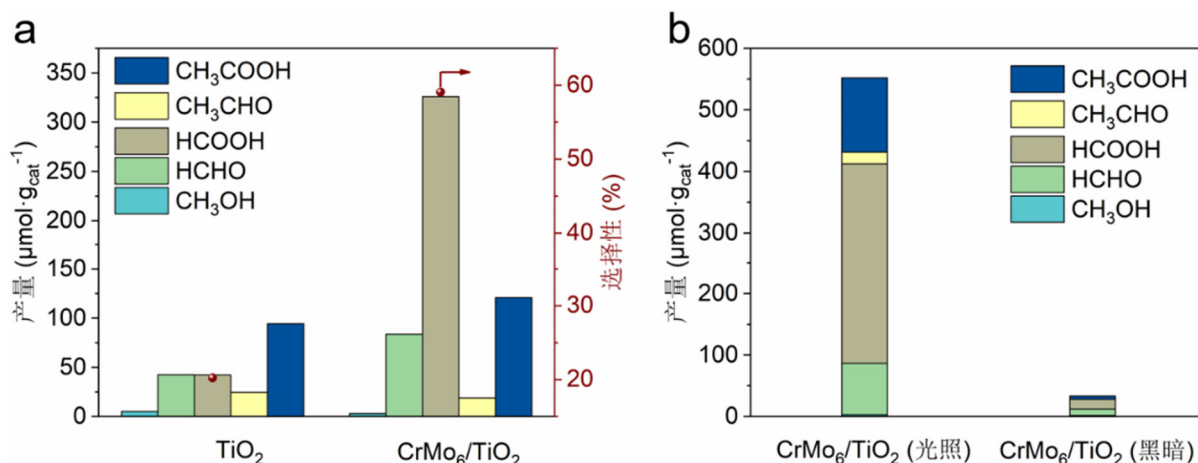


图8 光催化CO₂还原反应

反应条件: 1.5 G模拟太阳光, 3 MPa H₂/CO₂, 150 °C, 磁子转速为1000 r·min⁻¹, 反应120 min

4 课时安排

课时安排列于表3中。

表3 本实验的建议课时安排方案

实验安排	实验内容	课时/h	技能训练
第一次	CrMo ₆ 和CrMo ₆ /TiO ₂ 的合成	3	溶液配制、pH调节、材料合成
	CrMo ₆ 和CrMo ₆ /TiO ₂ 的表征	1	红外光谱仪器操作及数据分析
第二次	光催化CO ₂ 加氢反应	3.5	气体充放操作训练 光催化反应器使用
	反应产物的测定	1.5	有机物的定量分析方法
			气相、液相色谱仪的使用及数据分析

本实验中各个板块可单独成课,也可整体教学,既能提升学生合成材料的能力,也能提升学生们仪器操作、数据分析能力,可以适应不同阶段学生的实验学习需求,具有普适性。

5 结语

本实验首先合成了Anderson型多酸 CrMo_6 ,再利用简单的浸渍法将 CrMo_6 负载在 TiO_2 表面,制备了一种 $\text{CrMo}_6/\text{TiO}_2$ 复合催化剂。光催化 CO_2 加氢实验结果显示,复合催化剂可以有效地将 CO_2 转化为甲酸这一高附加值液体产物。本实验利用光能实现 CO_2 的高效转化,为解决温室效应提供新方法和思路。实验过程中操作简单、安全,光催化条件温和绿色,反应后产物易收集分析,可明显激发学生的实验兴趣,提高学生的实验操作能力,锻炼学生的思考问题方式。

参 考 文 献

- [1] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, 1 (1), 1.
- [2] Wang, S.; Yang, G. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 4893.
- [3] Liu, Z.; Wang, X.; Qin, C.; Zhang, Z.; Li, Y.; Chen, W.; Wang, E. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 313, 94.
- [4] Anderson, J. S. *Nature* **1937**, 140 (3550), 850.
- [5] 杨笑, 肖艺唯. 大学化学, **2010**, 25 (2), 27.
- [6] Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, 9 (10), 2228.