

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024041702

CSTR:32061.14.hjhx.2024041702

廖浩宏, 邹伟欣, 董林. K-OMS-2/g-C₃N₄ 复合材料光催化还原 CO₂[J]. 环境化学, 2025, 44(9): 3365-3372.

LIAO Haohong, ZOU Weixin, DONG Lin. Photocatalytic CO₂ reduction on K-OMS-2/g-C₃N₄ composite[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (9): 3365-3372.

K-OMS-2/g-C₃N₄ 复合材料光催化还原 CO₂ *

廖浩宏¹ 邹伟欣^{1,2} ** 董林^{1,2}

(1. 南京大学化学化工学院, 环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023;

2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京, 210023)

摘要 为了解决大气中二氧化碳 (CO₂) 含量的急剧增长带来日益突出的环境问题, 利用半导体光催化技术实现二氧化碳的转化是一种更为环境友好的途径. 本工作制备了 K-OMS-2/g-C₃N₄ 复合光催化剂并首次应用于光催化 CO₂ 还原反应. 通过水热法成功实现了棒状 K-OMS-2 在片层状 g-C₃N₄ 上的原位生成, 其具有更高的低价锰比例及更丰富的表面羟基氧物种, 同时在光催化 CO₂ 还原反应中的性能明显提升. 通过分析能带结构, 推测 Z 型异质结的形成, 有利于光照下光生载流子的高效分离, 产生的光电子还原 CO₂ 转化为燃料, 本工作为温室气体 CO₂ 的资源化利用提供新思路.

关键词 光催化 CO₂ 还原, OMS-2, g-C₃N₄, 异质结, 反应机理.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Photocatalytic CO₂ reduction on K-OMS-2/g-C₃N₄ composite

LIAO Haohong¹ ZOU Weixin^{1,2} ** DONG Lin^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Photocatalytic semiconductor technology for CO₂ conversion offers an environmentally friendly approach to solving the problems caused by the rapid increase in atmospheric CO₂ levels. In this work, K-OMS-2/g-C₃N₄ composite photocatalyst was prepared for photocatalytic CO₂ reduction for the first time. The *in-situ* generation of K-OMS-2 nanorods on g-C₃N₄ nanosheets was successfully achieved via a hydrothermal method, and the obtained composite has higher low-valent manganese and abundant surface hydroxyl oxygen species, leading to the enhanced performance in photocatalytic CO₂ reduction. Analysis of the band structures of K-OMS-2 and g-C₃N₄ suggests the formation of a Z-scheme heterojunction in the composite, facilitating efficient separation of photogenerated electron-hole pairs under illumination, thereby favoring the reduction of CO₂ to fuel products by capturing photogenerated electrons, providing new avenues for the resource utilization of greenhouse gas CO₂.

Keywords photocatalytic CO₂ reduction, K-OMS-2, g-C₃N₄, heterojunction, reaction mechanism.

2024年4月17日收稿(Received: April 17, 2024).

* 国家自然科学基金(62375120)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (62375120).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: wxzou2016@nju.edu.cn

二氧化碳(CO_2)作为温室气体,主要来源于化石燃料的燃烧.工业革命以来,人类活动破坏了长期的碳平衡,使大气中 CO_2 含量超出了过去 80 万年的自然波动范围^[1-2],导致全球变暖、海平面上升等环境问题的加剧.另外,资源短缺问题日益突出,因此将 CO_2 转化为可利用的燃料成为解决环境和能源问题的一种途径^[3].半导体光催化技术是一种绿色技术,能够将 CO_2 转化为有价值的燃料,受到广泛关注.该技术利用光激发半导体催化剂产生的光生电子和空穴实现催化转化过程,在该过程中 CO_2 可以通过捕获光生电子,最终转化为可供利用的清洁燃料^[4-6].选择适当的半导体催化剂可以提高还原产物的产量和选择性.

氧化锰八面体分子筛(OMS-2)作为微孔材料,在半导体催化领域有广泛应用.其结构由 MnO_6 八面体组成,形成 2×2 孔道,通常由阳离子填充以稳定结构,常见的是钾离子(K^+)^[7],这种孔道中填充有 K^+ 的 OMS-2 命名为 K-OMS-2. K-OMS-2 良好的氧化还原能力得益于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子对,能够捕获光生空穴以促进电荷分离,同时其开放的孔道结构有利于光生电子的快速传导^[8-9].此外,碱金属离子有助于酸性气体 CO_2 的吸附和后续还原,同时位于孔道的碱金属离子会影响 K-OMS-2 的物化性质,进一步提高其氧化还原能力^[10].目前,对于 K-OMS-2 材料的研究主要围绕其在光催化氧化或热催化氧化反应中的催化性能,而将其用于催化还原反应的研究尚未充分展开,可能受限于其较窄的带隙不利于导带电子还原 CO_2 .通过与其他半导体复合形成异质结材料可以应用于光催化还原反应中^[11].

类石墨烯氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种常见的光催化剂,具有制备简单、成本低、稳定性好、能带结构合适且具有可见光响应性等一系列优点,其较大的比表面积以及丰富的含氮碱基有利于 CO_2 的吸附及还原,广泛应用于光催化领域^[12-13].已有研究表明,将 K-OMS-2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合可形成更高效的催化剂,在光催化氧化反应中体现出较好的活性. Li 等^[14]采用回流法制备了 K-OMS-2/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,将该复合材料与纯 K-OMS-2 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分别进行了光催化降解 AO7 的活性测试.结果表明相比于纯 K-OMS-2 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,复合材料对污染物的降解速率更高,主要由于产生的低价锰在催化反应中起到重要作用. Li 等^[15]制备了 biochar/K-OMS-2/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,进行了甲醛降解的活性测试.结果表明, K-OMS-2 与附着在生物炭上的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有较好的协同作用,复合材料体现出更好的甲醛降解性能.因此, K-OMS-2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合,有望产生较强的相互作用,形成合适的异质结,优异的氧化还原性能可以应用于光催化还原 CO_2 反应.然而,目前对于 K-OMS-2/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中两者协同作用的研究还不够深入,并且复合材料中界面作用对光催化还原 CO_2 反应性能、异质结类型和能带结构的影响机制还不明确.本工作采用水热法将 K-OMS-2 纳米棒原位生长在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上,成功合成出具有更优异光催化 CO_2 还原反应性能的复合材料.通过对 K-OMS-2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料能带结构和界面电子分离行为的分析,推断两者复合形成了 Z 型异质结.本工作为实现“减污降碳”的目标提供理论指导.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备通过焙烧尿素得到:将盛有适量尿素的坩埚置于马弗炉中, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

K-OMS-2 的制备方法如下:将 8 mmol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、8 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、15 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以及 16 mmol KNO_3 溶解在 40 mL 去离子水中,将溶液转移到 100 mL 水热釜中,然后置于烘箱中加热至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 20 h;待冷却至室温后,通过离心将沉淀分离,随后使用去离子水对沉淀进行清洗,重复此步骤 3 次,干燥 12 h;将烘干后的固体研磨成粉末, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,最终得到 OMS-2 粉末^[16-18].由于孔道中有 K^+ 填充,将该材料命名为 K-OMS-2.

K-OMS-2/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备方法如下:将 8 mmol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、16 mmol KNO_3 溶解在 20 mL 去离子水中,加入 8 mmol $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超声分散在上述溶液中($\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分子量 $92\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);另取 15 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 8 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解在 20 mL 去离子水中,完全溶解后加入至前面的混合溶液中,超声分散约 5 min;将混合物转移至水热釜中进行水热反应,加热温度、时间及后续操作步骤同 OMS-2 的制备步骤.最终得到 K-OMS-2/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末,将该材料命名为 KM/CN.

1.2 材料表征

催化剂的形貌及织构性质通过粉末 X 射线衍射谱(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)表征得到. XRD 表征采用 Philips X'pert Pro 型衍射仪,使用 Cu 靶 K α 辐射源($\lambda=0.15418$ nm)以及 Ni 滤波片,扫速为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 角度范围为 $10^\circ\text{--}80^\circ$; TEM 表征采用 JEM-2100 型透射电子显微镜获得催化剂的形貌; FT-IR 表征采用 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪,使用衰减全反射(ATR)方法,光谱扫描范围为 $4000\text{--}650$ cm^{-1} ; ICP-OES 表征采用 Avio500 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行元素分析.

催化剂的表面元素化学态通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征得到:采用 PHI 5000 Versa Probe 型高性能电子光谱仪,使用单色 Al K α 射线靶(1486.6 eV, 15 kW),以 C 1s($E=284.6$ eV)作为标准校准结合能.

催化剂的能带结构通过紫外-可见光漫反射光谱(UV-vis DRS)、价带-X 射线光电子能谱(VB-XPS)及莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线表征得到:UV-vis DRS 表征采用 UV-3600 分光光度计,扫描范围 $200\text{--}1000$ cm^{-1} ,参比为硫酸钡(BaSO₄)粉末;Mott-Schottky 曲线表征采用 CHI660E 电化学工作站.

催化剂的光生载流子分离效率通过光致发光光谱(PL)及瞬态光电流响应表征得到:PL 表征采用日立 F-7000 荧光光谱仪,激发波长为 325 nm,扫速为 240 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$;瞬态光电流响应表征采用 CHI660E 电化学工作站,电解液为 0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₂SO₄,光源为 300 W 氙灯.

1.3 实验装置及方法

光催化还原 CO₂ 反应的实验装置如图 1 所示.光催化反应在 100 mL 高压反应器中进行,使用 300 W 氙灯作为光源,全光谱照射 5 h.高压反应器内放置表面分散有 25 mg 催化剂的石英砂板,滴加 1.5 mL 去离子水在砂板上,通入 0.4 MPa 高纯 CO₂.利用气相色谱仪对反应过程中产生的气相产物进行检测.

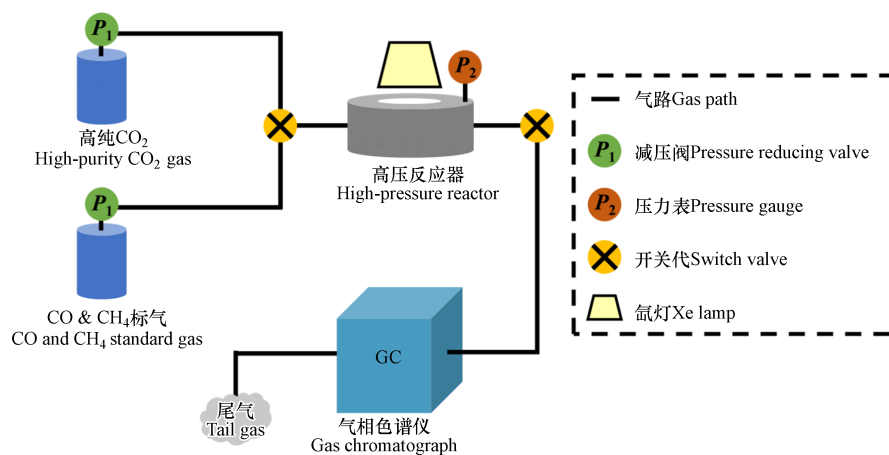


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

催化剂的光催化 CO₂ 还原性能由每克催化剂转化 CO₂ 产生 CO 及 CH₄ 的产量衡量,CO 及 CH₄ 的产量由下式得到^[17]:

$$N_{\text{CO}} = \frac{A_{\text{CO}} C_1 P V_r}{A_1 R T m_{\text{cat}}} \quad (1)$$

$$N_{\text{CH}_4} = \frac{A_{\text{CH}_4} C_2 P V_r}{A_2 R T m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

其中, N_{CO} 、 N_{CH_4} 分别为 CO 及 CH₄ 的产量, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; A_{CO} 、 A_{CH_4} 分别为气体产物 CO 及 CH₄ 在气相色谱中的峰面积, $\text{mV}\cdot\text{s}$; C_1 、 C_2 分别为标气瓶中 CO 及 CH₄ 的标准浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; A_1 、 A_2 分别为标气瓶中 CO 及 CH₄ 在气相色谱中的峰面积, $\text{mV}\cdot\text{s}$; P 为反应器中气体的压强, Pa; V_r 为反应器容积, m^3 ; R 为摩尔气体常数,取 $R=8.314$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为反应温度,取 $T=298.15$ K; m_{cat} 为催化剂质量, g ^[17].

活性测试前,多次对高压反应器充入 CO₂ 气体而后放气以排尽空气,使反应器内充满高纯 CO₂. 开

灯开始进行活性测试, 5 h 后从反应器中放出少量气体进入气相色谱仪中进行气体产物的含量检测. 记录色谱中气体产物 CO 及 CH₄ 的峰面积, 分别为 A_{CO}、A_{CH₄}. 将已知 CO 及 CH₄ 浓度的标气瓶中的混合气体通入色谱仪中, 其中已知的 CO 及 CH₄ 浓度分别为 C₁、C₂, 记录色谱中 CO 及 CH₄ 的峰面积, 分别为 A₁、A₂. 将上述所得量代入上式即得 CO 及 CH₄ 的产量.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 形貌及织构性质

催化剂材料的 XRD 结果(图 2a)中, 制备的 g-C₃N₄ 材料在 2θ 为 12.88° 及 27.72° 有明显的峰, 分别归属为 g-C₃N₄ 的平面结构单元及层间堆积; 水热法制备的 K-OMS-2 材料的 XRD 谱图的多个特征峰与编号为 #29-1020 的 KMn₈O₁₆ 标准谱图一致; 制备的 KM/CN 复合材料的 XRD 谱图有 K-OMS-2 和 g-C₃N₄ 的特征峰. 另外, KM/CN 复合材料的 TEM 表征结果见图 2b, 可观察到片层状 g-C₃N₄ 以及棒状 K-OMS-2, 两者的形貌与文献报道的相同^[19-20]. 催化剂材料的 FT-IR 结果显示(图 2c), g-C₃N₄ 材料的红外谱图在约 800 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于三嗪环振动, 在约 1230—1450 cm⁻¹ 范围内的各吸收峰对应于 C—N 振动, 在约 1530—1630 cm⁻¹ 范围内各吸收峰对应于 C=N 振动, 在约 3000—3500 cm⁻¹ 出现的宽包对应于氨基及表面吸附羟基的振动峰^[21-22]; K-OMS-2 材料的红外谱图在约 710 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Mn—O—Mn 键的伸缩振动; KM/CN 复合材料的红外谱图出现了 K-OMS-2 以及 g-C₃N₄ 的吸收峰. 上述结果表明 K-OMS-2 及 g-C₃N₄ 材料的成功制备, 实现了 K-OMS-2 在 g-C₃N₄ 上的原位生长并得到 KM/CN 复合材料.

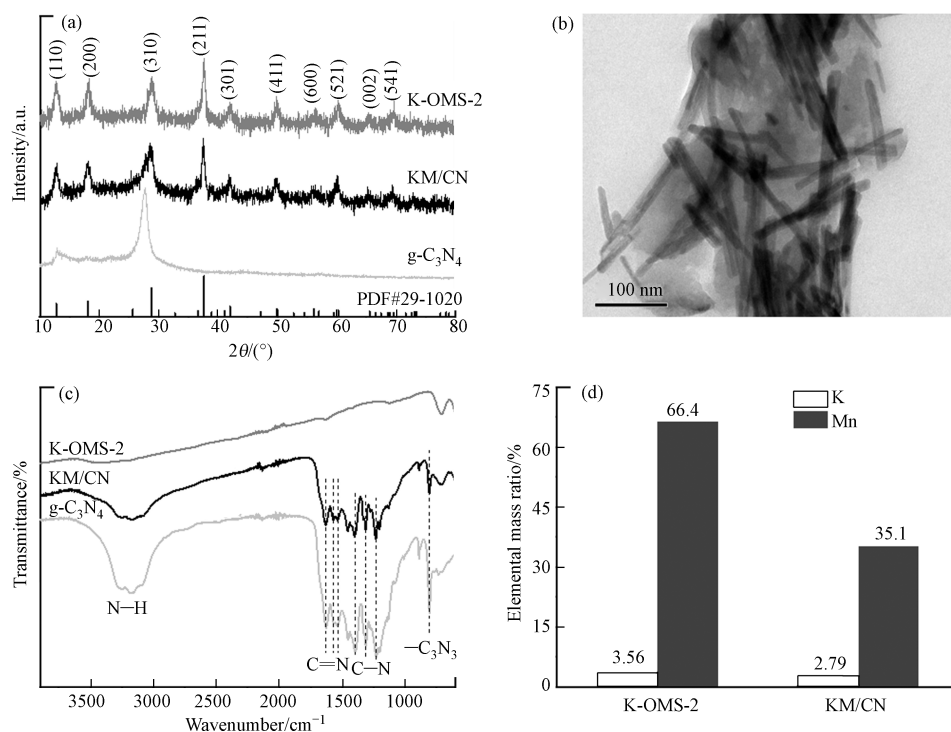


图 2 (a) 光催化材料的 XRD 测试结果; (b) KM/CN 材料的 TEM 图; (c) 光催化材料的红外谱图; (d) K-OMS-2 及 KM/CN 材料的 K、Mn 元素质量含量

Fig. 2 (a) XRD results of samples; (b) TEM images of KM/CN; (c) FT-IR results of samples; (d) Elemental mass ratios of K-OMS-2 and KM/CN

K-OMS-2 材料及 KM/CN 复合材料的 ICP-OES 结果中 K 及 Mn 的含量见图 2d, 可得出 K-OMS-2 材料的 K:Mn 物质的量比为 0.075, 与文献结果一致^[16]. 在制备复合材料时, 控制 Mn 与 g-C₃N₄ 的投料物质的量比为 1:1, 从而复合材料中 K-OMS-2 与 g-C₃N₄ 的理论质量比约为 1:1 (K-OMS-2 分子量按 KMn₈O₁₆ 计算, g-C₃N₄ 分子量按 C₃N₄ 计算). KM/CN 复合材料中 Mn 元素质量含量约为 K-OMS-2 材

料中 Mn 元素质量含量的一半,表明复合材料中两单体材料的实际质量比也近似为 1:1,与预期相符.值得注意的是, KM/CN 复合材料中 K:Mn 元素物质的量比为 0.112,略高于 K-OMS-2 材料中 K:Mn 元素物质的量比 0.075,表明复合材料中可能有更多 K⁺进入 K-OMS-2 的孔道中,并带来低价锰含量的增高,而低价锰含量的增高将有利于 CO₂ 的吸附及还原过程^[22-23].

2.2 表面元素化学态

已有研究表明,低价锰有利于 CO₂ 的活化并转化成 CO、HCOOH 等产物,而 K⁺作为碱金属离子可以稳定由锰捕获并活化的 CO₂,从而降低反应能垒,实现更高产量^[23].结果表明成功实现了 K-OMS-2 在 g-C₃N₄ 上的原位生长,为进一步明确复合材料中原位生长的 K-OMS-2 与直接制备的 K-OMS-2 单体材料之间的区别,利用 X 射线光电子能谱(XPS)表征方法探究了样品表面的化学元素组成.

两个样品的 XPS K 2p 谱图见图 3a,结果显示两者 K 的结合能相同,说明 K⁺所处的位置及发挥的作用可能相同.两个样品的 XPS O 1s 谱图见图 3b,其中 3 个峰的结合能由低到高分别对应于晶格氧 O_{latt}、表面吸附氧 O_{ads} 以及表面羟基氧 O_{OH}^[24],占比如表 1 所示, KM/CN 复合材料中表面吸附氧以及表面羟基氧的占比高于 K-OMS-2 材料.丰富的表面羟基氧物种有利于反应过程中 CO₂ 的吸附及活化,有利于 KM/CN 复合材料在光催化 CO₂ 还原反应中表现出更高的活性.另外,通常认为 O₂ 吸附在氧空位上,因此表面吸附氧物种的含量可以反映材料氧空位的浓度^[25-27],表明 KM/CN 复合材料表面有更多的表面氧空位.样品的 XPS Mn 2p 谱图见图 3c,结合能由低到高的峰分别对应 Mn²⁺、Mn³⁺及 Mn⁴⁺^[28],低价锰的占比(表 1)显示 KM/CN 复合材料中低价锰的占比高于 K-OMS-2 材料.结合 XPS K 2p 及 O 1s 结果,认为造成低价锰含量增多的原因是 K⁺进入 OMS-2 孔道以及表面氧空位的存在.低价锰占比的增加有利于 CO₂ 的吸附与活化,低价锰离子可给出电子以活化 CO₂ 分子,从而降低反应能垒^[29-30],有利于光催化 CO₂ 还原反应性能的提升.

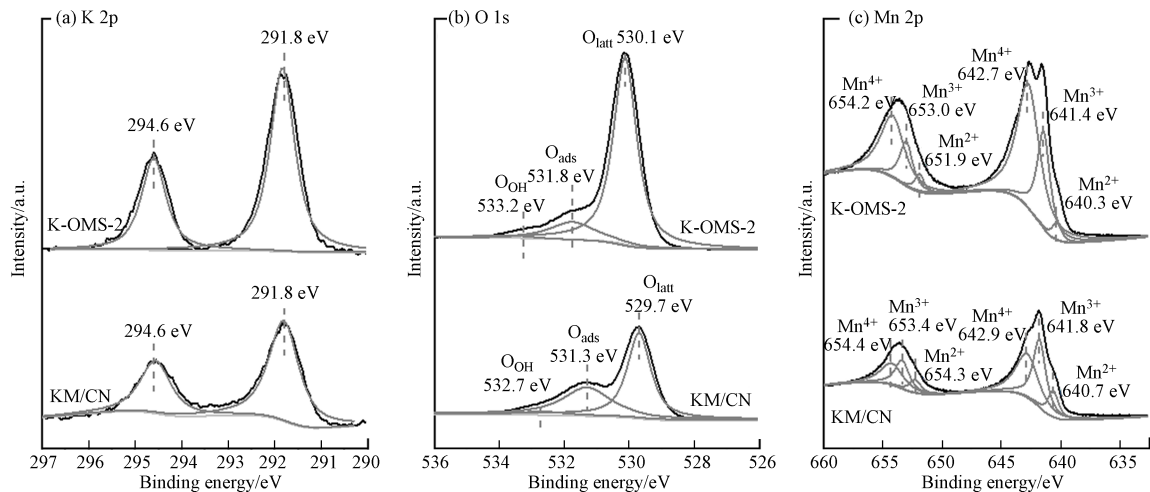


图 3 K-OMS-2 及 KM/CN 的(a) K 2p、(b) O 1s 及 (c) Mn 2p XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of (a) K 2p, (b) O 1s and (c) Mn 2p for K-OMS-2 and KM/CN

表 1 K-OMS-2 及 KM/CN 的 XPS O 1s 及 Mn 2p 峰面积比

Table 1 The peak area ratios of the XPS O 1s and Mn 2p of K-OMS-2 and KM/CN

| 样品 Samples | (O _{OH} /O _{total})/% | (O _{ads} /O _{total})/% | (Mn ²⁺ +Mn ³⁺)/Mn ⁴⁺ |
|---------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| K-OMS-2 | 1.40 | 15.1 | 0.727 |
| KM/CN | 2.60 | 38.7 | 1.75 |

2.3 能带结构

在光催化反应中,光激发半导体材料产生光生载流子,包括光生电子和空穴.在异质结的复合材料中,光生载流子可在两种材料间迁移或复合,明确复合材料中两种半导体的价、导带电位对理解异质结的形成至关重要.

所有制备材料的 UV-vis DRS 结果见图 4a, 与 K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单体材料相比, KM/CN 复合材料在紫外到可见光(约 200—650 nm)区域的光吸收能力更强. 根据 Kubelka-Munk 公式, 即 $(\alpha E_p)^n = B(E_p - E_g)$, 转换计算可得到单体的能带宽度(其中, α 为吸光度, a.u.; E_p 为入射光能量, eV; B 为与材料有关的物理常量, eV; E_g 为半导体带隙能量值, eV; n 为常数, 取值与半导体有关, 取 $n = 2$), 以 $(\alpha E_p)^n$ 为纵坐标, E_p 为横坐标作图, 并通过对其中的线性区段进行直线拟合, 该直线与 x 轴的截距即为带隙能量 E_g , 见图 4b. 由该公式转换得到制备的 K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能量分别为 1.35 eV 及 2.87 eV.

确定了两单体材料的禁带宽后, 还需确定两者的价带与导带电位, 图 4c、d 分别为 VB-XPS 结果及 Mott-Schottky 曲线. 根据 VB-XPS 结果可得 K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带电位分别为 0.76 V 及 2.39 V (vs. RHE), 根据 Mott-Schottky 曲线可得 K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带电位分别为 -1.21 V 及 -1.13 V (vs. Ag/AgCl), 换算可得 K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带电位分别约为 -0.59 V 及 -0.48 V (vs. RHE).

结合两单体材料的禁带宽、价带电位和导带电位结果, 可得 KM/CN 复合材料的能带结构示意图(图 4e). 在复合材料中, 如果 K-OMS-2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成的是 Type-II 型异质结, 光照下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生空穴会流向 K-OMS-2, 在 K-OMS-2 上发生氧化反应, 而 K-OMS-2 产生的光生电子会流向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上发生还原反应. 考虑到 K-OMS-2 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带电位差较大, 并且 K-OMS-2 的价带电位比 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的电位小, 较难发生氧化反应. XPS Mn 2p 结果显示, 与 K-OMS-2 相比, KM/CN 复合材料锰离子的峰均往高结合能偏移, 表明复合材料中的 Mn 有电子的失去. 认为 K-OMS-2 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间存在界面作用, 体现为 K-OMS-2 上的电子流向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 使得界面处 K-OMS-2 带正电荷以及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 带负电荷, 形成了内建电场, 而该内建电场的形成有利于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生电子向 K-OMS-2 迁移并与 K-OMS-2 的光生空穴复合, 推断复合材料中两者更倾向于形成 Z 型异质结^[31-33]. 光照下两半导体被激发产生光生载流子, 由于低价锰/高价锰的氧化还原电对的存在, K-OMS-2 产生的光生空穴与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生电子之间的复合过程变得容易. 该 Z 型异质结的形成实现了光生载流子的有效分离, 使得还原反应在还原电位更负的 K-OMS-2 上发生, 氧化反应在氧化电位更正的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上发生. 前文提及 KM/CN 复合材料中更高比例的低价锰可能是 CO_2 的吸附及活化位点, 该异质结的形成更有利于吸附的 CO_2 在 K-OMS-2 上得电子发生还原反应, 提升复合材料在光催化 CO_2 还原反应中的性能.

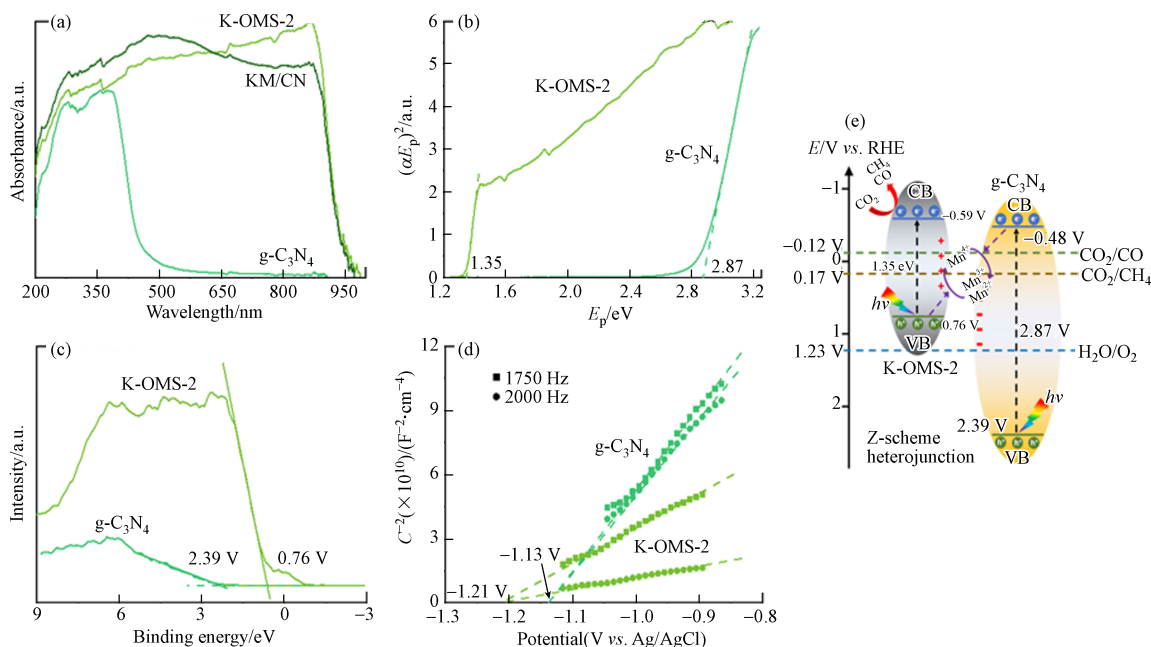


图 4 (a) 光催化材料的 UV-vis DRS 测试结果; K-OMS-2 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽(b)、VB-XPS 结果(c)及 Mott-Schottky 曲线(d); (e) KM/CN 能带结构示意图

(+; 缺电子, -; 富电子)

Fig. 4 (a) UV-vis DRS spectra of samples; Band gaps (b), VB XPS results (c) and Mott-Schottky plots (d) of K-OMS-2 and $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (e) Band structure of KM/CN (+: electron depletion, -: electron accumulation)

2.4 光催化性能

为了证明 KM/CN 复合材料中两单体材料可形成 Z 型异质结并带来光生载流子有效的分离效率,对所有光催化材料进行 PL 光谱表征及瞬态光电流响应测试,见图 5a 和 b. PL 光谱中更低的峰强度表明发生复合的光生载流子更少,即光生载流子更低的复合率及更高的分离效率,而瞬态光电流响应测试中更强的光电流强度同样表示更高的光生载流子分离效率^[8, 18-19]. 与两单体材料相比, KM/CN 复合材料具有最低的光致发光发射峰强度及更高的瞬态光响应电流,说明与两单体材料相比,该复合材料能更好地抑制光生载流子的复合,异质结的存在使得复合材料表现出更高的光生载流子分离能力.

对光催化材料进行光催化 CO₂ 还原反应的性能测试,图 5c 显示,得益于 Z 型异质结的形成以及更高的光生载流子分离效率, KM/CN 复合材料表现出更高的活性,且复合材料性能约为 K-OMS-2 单体材料性能的两倍. 为了证明本文制备复合材料所用一步水热法的优势,将 K-OMS-2 和 g-C₃N₄ 单体材料直接按 Mn 和 g-C₃N₄ 物质的量比为 1:1 的比例进行混合并研磨均匀,得到 KM-CN-mix 材料. 在相同条件下测试性能,发现 KM-CN-mix 材料在光催化 CO₂ 还原反应中没有性能的提升,反而有所下降,可能是两者的混合减少了反应活性位点. 因此,本文所制备的 KM/CN 复合材料活性的提升来源于两者较强的界面相互作用,这主要存在协同作用,并非两单体各自发挥催化作用的结果,并且复合材料中两者的强作用无法通过简单的机械混合得到.

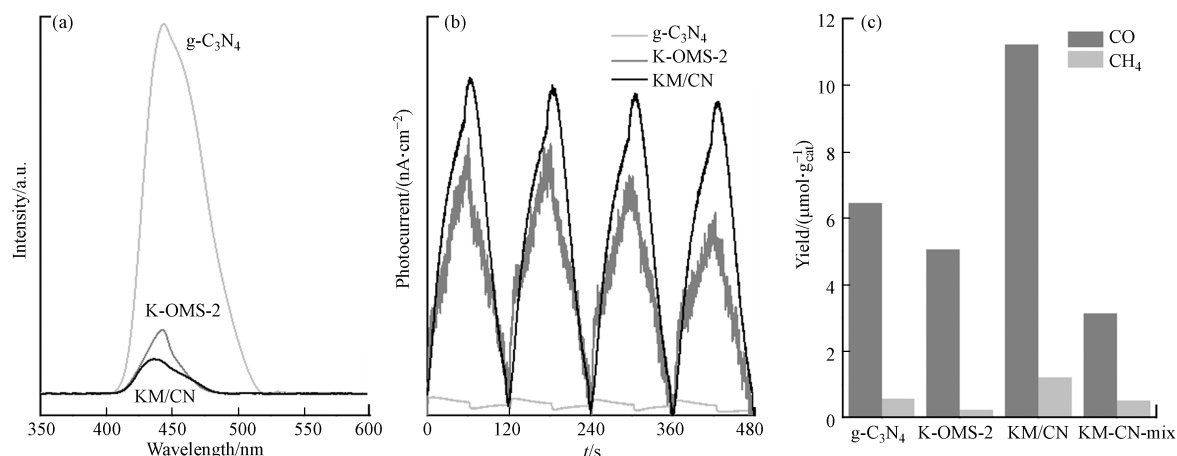


图 5 光催化材料的 PL 谱图(a)、瞬态光电流响应(b)及光催化 CO₂ 还原反应性能测试结果(c)

Fig.5 PL spectra (a), transient photocurrent response (b) and photocatalytic CO₂ reduction tests of samples (c)

3 结论(Conclusion)

实现了 K-OMS-2 在 g-C₃N₄ 上的原位生长,得到 Z 型异质结 K-OMS-2/g-C₃N₄ 复合材料,并将该材料首次应用于光催化 CO₂ 还原反应. 该复合材料在光照下可实现光生载流子的有效分离,具有优异的电荷传输性能. 另外,该复合材料具有丰富的表面羟基物种及更高的低价锰比例,在光催化 CO₂ 还原反应中有利于 CO₂ 分子在材料表面的吸附、活化及转化. 得益于这些优点, K-OMS-2/g-C₃N₄ 复合材料在光催化 CO₂ 还原反应中表现出更高的性能.

参考文献 (References)

- [1] WANG Y O, CHEN E Q, TANG J W. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO₂ conversion[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(12): 7300-7316.
- [2] ETHERIDGE D M, STEELE L P, LANGENFELDS R L, et al. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D2): 4115-4128.
- [3] ALBO J, QADIR M I, SAMPERI M, et al. Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126643.
- [4] CHENG S W, SUN Z H, LIM K H, et al. Emerging strategies for CO₂ photoreduction to CH₄: From experimental to data-driven design[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(20): 2200389.
- [5] TAHIR M. Hierarchical 3D VO₂/ZnV₂O₄ microspheres as an excellent visible light photocatalyst for CO₂ reduction to solar fuels[J].

- Applied Surface Science, 2019, 467: 1170-1180.
- [6] ZHANG P, WANG S B, GUAN B Y, et al. Fabrication of CdS hierarchical multi-cavity hollow particles for efficient visible light CO₂ reduction[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 164-168.
- [7] LIU J, MAKWANA V, CAI J, et al. Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2)[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(35): 9185-9194.
- [8] ZHANG X X, HU K, ZHANG X L, et al. Surface co-modification with highly-dispersed Mn & Cu oxides of g-C₃N₄ nanosheets for efficiently photocatalytic reduction of CO₂ to CO and CH₄[J]. Applied Surface Science, 2019, 492: 125-134.
- [9] LIU P, DUAN J H, YE Q, et al. Promoting effect of unreducible metal doping on OMS-2 catalysts for gas-phase selective oxidation of ethanol[J]. Journal of Catalysis, 2018, 367: 115-125.
- [10] WILLIAMSON I, NELSON E B, LI L. Carbon dioxide sorption in a nanoporous octahedral molecular sieve[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(33): 335304.
- [11] LOW J, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694.
- [12] BRUNETTI A, POMILLA F R, MARCÌ G, et al. CO₂ reduction by C₃N₄-TiO₂ Nafion photocatalytic membrane reactor as a promising environmental pathway to solar fuels[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 255: 117779.
- [13] QIN J N, WANG S B, REN H, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ by graphitic carbon nitride polymers derived from urea and barbituric acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 1-8.
- [14] LI J, FANG J, GAO L, et al. Graphitic carbon nitride induced activity enhancement of OMS-2 catalyst for pollutants degradation with peroxymonosulfate[J]. Applied Surface Science, 2017, 402: 352-359.
- [15] LI X, FANG G G, QIAN X R, et al. Z-scheme heterojunction of low conduction band potential MnO₂ and biochar-based g-C₃N₄ for efficient formaldehyde degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131052.
- [16] HOU J T, LIU L L, LI Y Z, et al. Tuning the K⁺ concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23): 13730-13736.
- [17] 邹伟欣, 廖浩宏, 仝庆, 等. 一种 OMS-2/g-C₃N₄ 异质结材料及其制备方法与应用: CN202311375368.1 [P]. 2023-12-08.
ZOU W, LIAO H, TONG Q, et al. A OMS-2/g-C₃N₄ heterojunction material and its preparation method and application: CN202311375368.1 [P]. 2023-12-08 (in Chinese).
- [18] YU P P, LI N, ZOU W X, et al. K⁺ and CeO₂ nanoparticles modified OMS-2 nanorods for enhanced activity and stability of photocatalytic toluene oxidation: K⁺ charge modulation and mechanistic investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138943.
- [19] LI W Q, JIN L, GAO F, et al. Advantageous roles of phosphate decorated octahedral CeO₂{111}/g-C₃N₄ in boosting photocatalytic CO₂ reduction: Charge transfer bridge and Lewis basic site[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 294: 120257.
- [20] SHE X J, XU H, WANG H F, et al. Controllable synthesis of CeO₂/g-C₃N₄ composites and their applications in the environment[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(15): 7021-7031.
- [21] LI M L, ZHANG L X, WU M Y, et al. Mesostructured CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction by mutual component activations[J]. Nano Energy, 2016, 19: 145-155.
- [22] TAKEDA H, KAMIYAMA H, OKAMOTO K, et al. Highly efficient and robust photocatalytic systems for CO₂ reduction consisting of a Cu(I) photosensitizer and Mn(I) catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(49): 17241-17254.
- [23] SATO S, SAITA K, SEKIZAWA K, et al. Low-energy electrocatalytic CO₂ reduction in water over Mn-complex catalyst electrode aided by a nanocarbon support and K⁺ cations[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5): 4452-4458.
- [24] SANTOS V P, PEREIRA M F R, ÓRFÃO J J M, et al. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1/2): 353-363.
- [25] YANG R J, GUO Z J, CAI L X, et al. Investigation into the phase-activity relationship of MnO₂ nanomaterials toward ozone-assisted catalytic oxidation of toluene[J]. Small, 2021, 17(50): e2103052.
- [26] LI X T, MA J Z, YANG L, et al. Oxygen vacancies induced by transition metal doping in γ-MnO₂ for highly efficient ozone decomposition[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12685-12696.
- [27] ZHU G X, ZHU J G, LI W L, et al. Tuning the K⁺ concentration in the tunnels of α-MnO₂ to increase the content of oxygen vacancy for ozone elimination[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8684-8692.
- [28] ZHANG L X, ZHU Z X, TAN W, et al. Thermal-driven optimization of the strong metal-support interaction of a platinum-manganese oxide octahedral molecular sieve to promote toluene oxidation: Effect of the interface Pt²⁺-O_v-Mn²⁺ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(51): 56790-56800.
- [29] FENG C Y, BO T T, MAITY P, et al. Regulating photocatalytic CO₂ reduction kinetics through modification of surface coordination sphere[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(9): 2309761.
- [30] ROSSER T E, WINDLE C D, REISNER E. Electrocatalytic and solar-driven CO₂ reduction to CO with a molecular manganese catalyst immobilized on mesoporous TiO₂[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2016, 55(26): 7388-7392.
- [31] ZHANG W H, MOHAMED A R, ONG W J. Z-scheme photocatalytic systems for carbon dioxide reduction: Where are we now?[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2020, 59(51): 22894-22915.
- [32] BAI S, JIANG J, ZHANG Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(10): 2893-2939.
- [33] LIU J J, CHENG B, YU J G. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2016, 18(45): 31175-31183.