

富氧空位/梯次结构 CeO₂ 的制备及光催化 CO₂ 还原

徐忠震¹, 贾亚辉¹, 高道伟¹, 赵伟^{2*}, 陈国柱^{1**} (1. 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 山东省地质科学研究院, 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要: 采用 Ce-BTC(均苯三甲酸)为模板,通过尿素溶液浸渍合成了具有富氧空位/梯次结构的 CeO₂ 催化剂,并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)和紫外可见漫反射(DRS)等手段对其进行了表征.结果表明,与金属有机框架(MOFs) 浸渍尿素高温煅烧可以获得金属氧化物/g-C₃N₄ 复合材料不同, Ce-BTC/尿素体系煅烧后产品中未检测到 g-C₃N₄,这可能与 CeO₂ 的存在抑制了尿素分解产物的热缩聚过程,影响了 g-C₃N₄ 的生成有关,但尿素的引入改变了 Ce-BTC 煅烧产物 CeO₂ 的氧空位浓度,且获得梯次结构.将具有富氧空位/梯次结构的 CeO₂-5 用于光催化 CO₂ 还原,催化结果表明:反应 4h 的 CO 产率可达 2.06μmol/g,CH₄ 产率可达 1.42μmol/g,性能是 Ce-BTC 未浸渍尿素溶液直接煅烧得到的 CeO₂ 的 7 倍以上.

关键词: 缺陷氧; 多孔结构; MOFs; CeO₂; g-C₃N₄

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)11-5072-08

Preparation of oxygen vacancy-enriched CeO₂ catalyst with hierarchical structure and its photocatalytic CO₂ reduction performance. XU Zhong-zhen¹, JIA Ya-hui¹, GAO Dao-wei¹, ZHAO Wei^{2*}, CHEN Guo-zhu^{1**} (1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2.Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization, Shandong Provincial Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resource Utilization, Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Jinan 250013, China). *China Environmental Science*, 2022,42(11): 5072~5079

Abstract: Oxygen vacancy-enriched CeO₂ catalyst with hierarchical structure was synthesized by impregnation of Ce-BTC (BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) into urea solution, followed by a calcination step. The as-prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy (Raman) and ultraviolet visible diffuse reflection (DRS). The results showed that, different from the reported papers in which the g-C₃N₄ could be obtained by calcining urea impregnated metal organic frameworks (MOFs) at high temperature, while in this study, there was no g-C₃N₄ detected in Ce-BTC/urea system after calcination. The absence of g-C₃N₄ may be related to the MOF-derived CeO₂ that inhibited the thermal polycondensation of urea-decomposed species, and prevented the formation of g-C₃N₄. However, the addition of urea into the Ce-BTC induced the oxygen vacancy change within the formed CeO₂, and more importantly, Ce-BTC impregnated urea system developed into hierarchical structure after thermal treatment. When the as-prepared oxygen vacancy-enriched CeO₂-5 catalyst with hierarchical structure was used for photocatalytic CO₂ reduction, the yield of CO could reach 2.06μmol/g after 4hours, and the yield of CH₄ was 1.42μmol/g, which was more than 7 times higher than that of CeO₂ prepared by direct thermal decomposition of Ce-BTC.

Key words: oxygen vacancy; porous structure; MOFs; CeO₂; g-C₃N₄

社会的飞速发展以及人口膨胀导致化石能源面临枯竭,并且产生大量温室气体^[1],如 CO₂,其浓度升高加剧了温室效应,进而带来全球变暖、海平面上升等问题^[2-3].光催化是一种绿色、节能的方式,可以利用太阳能和半导体催化剂将 CO₂ 转化为 CO、CH₄ 等高附加值产物,被认为是实现“碳达峰”和“碳中和”的有效途径之一.所以,研究开发高效的光催化剂将有助于 CO₂ 的减排,具有重要的社会意义.

近年来,多种半导体催化剂被应用于光催化领域,如 TiO₂^[4-5]、ZnO^[6-8]、BiVO₄^[9-10]和 CeO₂^[11-15]等.

其中,CeO₂ 中 Ce³⁺-Ce⁴⁺转换的独特机制常被用于复合催化剂的组分之一.例如,Liang 等^[14]使用模板法制备了具有核壳结构 g-C₃N₄@CeO₂ 复合催化剂,由于 g-C₃N₄ 与 CeO₂ 之间存在合适的带位结构,二者形成异质结,提高了催化活性.Wang 等^[15]将 Cu²⁺-Ce³⁺/MIL-125-NH₂ 前驱体热解,从而使 Cu^{δ+} 锚定在

收稿日期: 2022-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878121);山东省自然科学基金资助项目(ZR2021BM008)

* 责任作者,高级工程师, workzhaowei@163.com; ** 教授, chm_chengz@ujn.edu.cn

CeO_2 - TiO_2 异质结界面, CeO_2 - TiO_2 界面有效分离电子-空穴及 Cu-Ce 双活性位点协同降低了 C-C 耦合的能垒,最终生成 C_2H_2 、Pu 等^[16]将 Cu_2O 纳米粒子应用于改性 CeO_2 的 Lewis 酸/碱性能、表面氧缺陷含量.结果表明, Cu_2O 的负载导致氧缺陷和 Ce^{3+} 物种增多,有利于可见光吸附和电荷分离效率的提高.Wang 等^[17]探究了金属离子(Y,La,Mo)掺杂 CeO_2 增强光催化 CO_2 还原的机制,Y 和 Mo 掺杂使 CeO_2 中氧缺陷浓度增加,增强紫外-可见光的吸收,促进电子和空穴的分离/转移,从而提高了催化活性.除此之外, CeO_2 本身存在的氧空位不仅拓展了光的吸收边,而且促进光生载流子的分离^[18-19].由此可见,研究 CeO_2 的构效关系对进一步提高 CeO_2 基复合催化剂性能具有极其重要的意义.

本研究采用尿素浸渍 Ce-BTC 方法,经过煅烧终获得了具有多孔、富氧空位、梯次结构的 CeO_2 ;相比之下,未浸渍尿素的 Ce-BTC 煅烧得到的多孔氧化铈不具有梯次结构,仅仅保持了 Ce-BTC 模板的形貌.值得注意的是,与文献[20]中报道的不同,尿素浸渍 Fe-MOFs 经高温煅烧可以获得 g- C_3N_4 ,而 Ce-BTC/尿素体系经煅烧则难以获得 g- C_3N_4 .通过 Raman 和 XPS 测试印证了催化剂中相比未浸渍催化剂含有更多氧空位,并结合 UV-Vis DRS、PL 和电化学阻抗等光学和电化学测试,阐明其光催化 CO_2 还原提高的原因.

1 材料与方法

1.1 材料

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度不低于 99.0%,国药集团化学试剂有限公司),均苯三甲酸($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$,纯度不低于 98.0%,上海麦克林生物科技有限公司),尿素(H_2NCONH_2 ,纯度不低于 99.0%,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,纯度不低于 99.7%,国药集团化学试剂有限公司),实验用水为超纯水(电阻率为 $18.25\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 催化剂的制备

Ce-BTC 参照以前的合成方法^[21].室温下将 0.4342g 硝酸铈与 0.2101g 均苯三甲酸加入乙醇-去离子水的混合溶剂(50mL $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)中,剧烈搅拌,并在 90℃ 油浴中回流 2h.冷却至室温后分别使用去离子水和无水乙醇洗涤、离心,在 70℃ 下干燥后得

到 Ce-BTC.

称量 x g($x=1,2,5,7\text{g}$)尿素完全溶解至 5mL 去离子水中,加入 0.4227g Ce-BTC 后超声分散,分散均匀后室温下搅拌至干燥,置于烘箱内 70℃ 干燥 12h.将烘干后的 Ce-BTC/尿素固体置于马弗炉,在 550℃ 下煅烧 4h,升温速率为 20℃/min,冷却后得到的黄色固体粉末记为 CeO_2 - x (x 为浸渍法使用尿素的质量).未浸渍的 Ce-BTC 煅烧条件同上,记为 CeO_2 .

1.3 催化剂的表征及性能测试

1.3.1 表征方法 在 Japan Rigaku D/Max- γ A 的 X 射线粉末衍射仪(XRD)上,采用 Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=1.54178\text{\AA}$)对样品进行物相分析.通过透射电镜(JEM-2100)、扫描电镜(SEM-SU8010)对样品进行结构、形貌的分析.采用紫外-可见漫反射光谱仪(岛津公司 UV-3600Plus)对样品进行光吸收性能的研究,并使用 Tauc plot 法计算催化剂的禁带宽度.在 4000~600 cm^{-1} 范围内,用压制的 KBr 进行傅里叶变换红外光谱分析.氮气的吸附-解吸在 77K 的 Tristar II 3020 微型仪器上进行.采用 Brunauer-Emmett-Teller 法计算比表面积之前,所有制备的样品在 120℃ 真空下脱气 6h.为了分析样品的光生电子-空穴复合情况,在室温下使用岛津 RF-6000 荧光分光光度计在 350~600nm 范围内进行测试(激发光波长为 325nm).

1.3.2 电化学表征方法 采用辰华 CHI 660E 电化学工作站进行电化学阻抗(EIS)测试.瞬态光电流响应是使用 CIMPS 可控强度调制光电化学谱仪进行测试,包括 Zennium pro 电化学工作站以及 PP211 外置恒电位/恒电流仪,用于光源强度调制和驱动.使用氙灯进行照射.

1.3.3 CO_2 还原性能测试 光催化 CO_2 还原性能测试在气闭循环系统中进行.为了将样品中可能存在的污染物去除,将合成材料置于 200℃ 的空气中预处理,预处理时间为 3h,然后把 50mg 的催化剂均匀地平铺在一块 1.5cm×1.5cm 的平板玻璃上.向体系中通入 CO_2 气体并排出,重复数次,以保证空气被完全排除,向反应釜中注入 4mL 去离子水.利用北京泊菲莱低温恒温槽将光催化反应釜的温度控制在 25℃,同时以 300W 的氙灯(北京泊菲莱 PLS-SXE300)作为光源.在照射的时间内,使用全玻璃自动在线微量气体分析系统(北京泊菲莱 Labsolar-

6A)和气相色谱仪(岛津 GC-2010Plus)测试反应釜内甲烷和一氧化碳.根据标准气体的相对保留时间对 CH_4 、 CO_2 进行定性分析,根据标准曲线计算含量.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

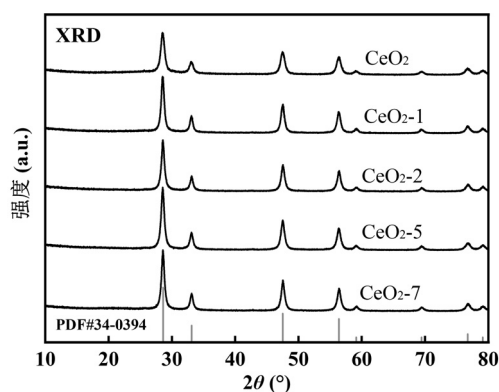


图1 不同催化剂的氧化铈 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of different catalysts

如图,位于 $2\theta=28.6^\circ$, 33.1° , 47.5° , 56.3° , 59.0° , 69.4° , 76.7° , 79.1° 处的衍射峰与萤石结构 CeO_2 衍射峰相符,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面^[22-23]. 尿素浸渍后制备的 CeO_2 与未浸渍的 XRD 谱图相比,都呈现相似的结晶度及半峰宽度,表明尿素的加入未改变 CeO_2 的晶相及晶粒尺寸;更重要的是,与大多

数文献^[13]利用尿素浸渍 MOFs 煅烧制备氧化物/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不同,本实验中 Ce-BTC /尿素煅烧后无 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成.

2.2 形貌分析

与 MOFs 高温煅烧衍生的氧化物一致, CeO_2 仍然保持 Ce-BTC 一维棒状结构,并且由于有机配体在高温煅烧过程中分解移除,以及气体的产生导致其表面多孔(图 2a).然而,经尿素浸渍后煅烧,尽管仍然能明显观察到 Ce-BTC 衍生的棒状结构,但在棒的表面附有大量不规则的粒子(图 2(b-e)),甚至从 Ce-BTC 高温煅烧产生的多孔内又生长出一维材料形成梯次结构(图 2f).为了确定具有梯次结构材料的元素分布,本文对样品进行了 mapping 测试,如图 2(h、i)所示, Ce 元素与 O 元素均匀分布于所制备的梯次结构材料中.为了进一步判断样品内有无 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成,本文对图 2(f)中孔内生长的粒子进行 mapping 分析,结果表明该粒子仍然由 Ce 和 O 元素组成,无 N 元素信号.图 2(l)为所制备材料 CeO_2 -5 的 HRTEM 图.图中晶格条纹距离显示,0.31nm 的晶格间距对应于 CeO_2 (JCPDS No. 34-0394)的(111)晶面,0.27nm 与(200)晶面间距相对应^[24].选取电子衍射(SAED)高亮衍射环图案显示该材料具有高结晶度衍射环,很好地对应于 CeO_2 (JCPDS No. 34-0394)的各个晶面(图 2(k)).

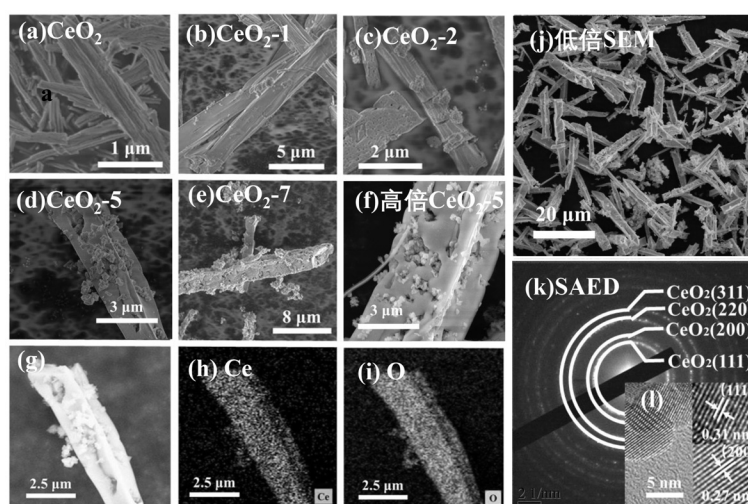


图2 不同催化剂的 SEM (a-g, j)、mapping (h, i)、SAED (k)和 HRTEM 图像(l)
Fig.2 SEM (a-g, j), elemental mapping (h, i), SAED (k) and HRTEM images (l) of different catalysts

2.3 N_2 吸脱附测试

如图 3 所示,可以看出,所有材料均属于IV型等

温线的 H3 型回滞环,孔结构未发生明显变化,孔径分布仍集中在 2~10nm,为标准的介孔材料. CeO_2 及

CeO_{2-x} 的比表面积分别为 51.8, 40.2, 41.6, 37.8, $39.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 经尿素浸渍后得到的梯次结构 CeO_2 比表面积均略微降低。

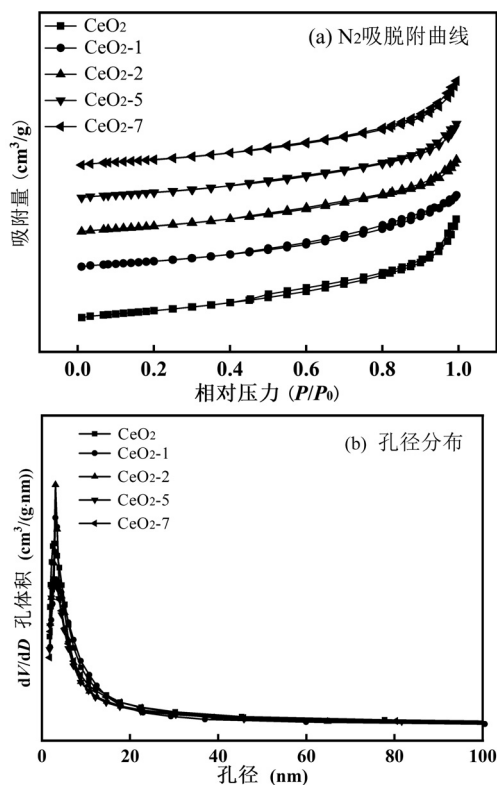


图3 不同催化剂的 N_2 吸脱附等温线及对应孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution diagram of different catalysts

2.4 Raman 分析

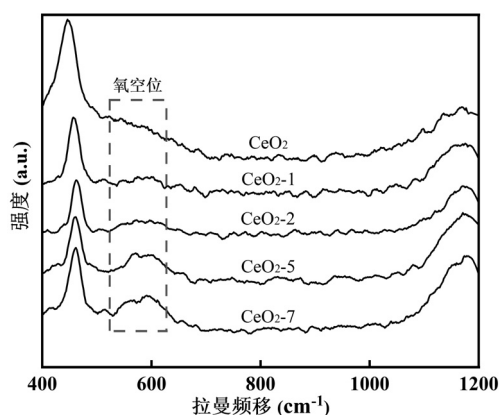


图4 不同催化剂的 Raman 图

Fig.4 Raman diagram of different catalysts

对所制备的材料进行 Raman 分析以定性对比各材料的氧空位浓度.如图4所示, CeO_2 在 465 cm^{-1} 处有很强的拉曼光谱,这归因于萤石型结构的拉曼 F_{2g} 振

动模式^[25]. 590 cm^{-1} 的峰一般认为与氧空位有关^[26].很明显,未浸渍尿素煅烧 Ce-BTC 衍生的 CeO_2 在 590 cm^{-1} 附近并未出现明显的氧空位峰;经过尿素浸渍后煅烧后得到的梯次结构材料出现明显的氧空位峰. CeO_{2-x} 的 600 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 之间的氧空位典型峰强度比值(I_{600}/I_{465})分别为 0.148, 0.216, 0.345, 0.364, 明显看出氧空位浓度随尿素使用量增加而增加。

2.5 光催化 CO_2 还原性能分析

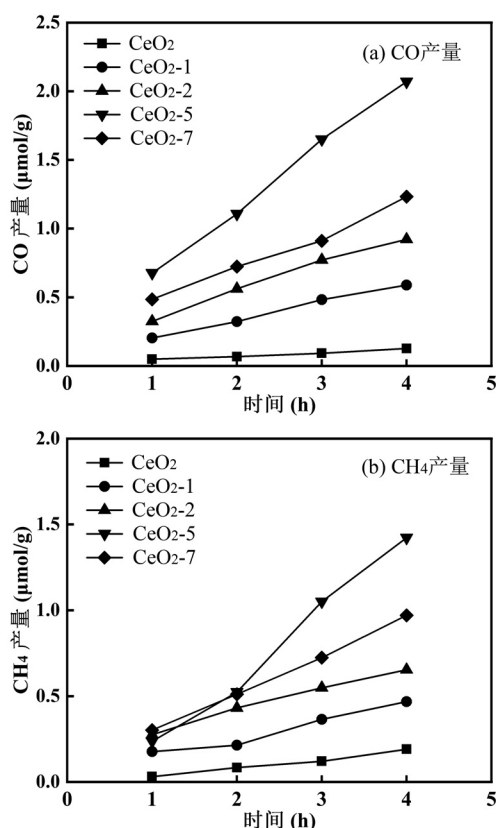


图5 不同催化剂的光催化 CO_2 还原性能

Fig.5 Photocatalytic CO_2 reduction performance diagram of different catalysts

对 Ce-BTC 及其浸渍尿素后煅烧得到的 CeO_2 进行光催化 CO_2 还原性能测试,结果如图5所示.从图5(a)可以看出, CeO_{2-5} 的性能最优,反应 4h 的 CO 产率可达 $2.06 \mu\text{mol/g}$, CH_4 产率可达 $1.42 \mu\text{mol/g}$,性能远远优于 Ce-BTC 直接煅烧获得的 CeO_2 ,前者 CO 产率是后者的 7 倍以上;尽管 CeO_{2-7} 拥有更高的氧空位浓度,但其活性不如 CeO_{2-5} ,这可能是氧空位过多,导致 CeO_2 产生了光生电子-空穴内部复合位点^[21].当还原产物为 CH_4 时,结果规律与图5(a)相同,未表现出明显的产物选择性.在后文研究中,本文特别选择未浸

渍尿素煅烧的氧化铈与 CeO_2 -5 进行表征测试.

2.6 XPS 分析

对材料进行 XPS 分析以进一步确定所合成 CeO_2 的元素组成和元素价态.图 6(a)可以明显检测到 Ce 3d 及 O 1s 信号,但未检测到 N 1s 的峰,进一步确定合成材料的组分中不含 $\text{g-C}_3\text{N}_4$.图 6(b)中 U, U_1 主要归属于 Ce(III),其它峰归属于 Ce(IV),说明催化剂中同时含有 Ce(III)和 Ce(IV)^[27-28].通过对比,不难发现 CeO_2 -5 样品中 U 峰更明显,说明其 Ce(III)含量

更高.图 6(c)和(d)分别为未浸渍尿素煅烧的 CeO_2 及 CeO_2 -5 中 O 1s 图,其中 OH^- 代表表面 OH^- , O_C 代表化学吸附氧, O_L 代表晶格氧.Jiang 等^[29]报道了氧空位含量较低的样品 $\text{O}_\text{L}/\text{O}_\text{T}$ 比值较高,氧空位含量较高的样品 $\text{OH}^-/\text{O}_\text{T}$ 比值较高($\text{O}_\text{T}=\text{O}_\text{L}+\text{O}_\text{C}+\text{OH}^-$).通过计算,本文发现未浸渍尿素煅烧的 CeO_2 中 $\text{O}_\text{L}/\text{O}_\text{T}$ 为 0.60, $\text{OH}^-/\text{O}_\text{T}$ 为 0.09,而 CeO_2 -5 中 $\text{O}_\text{L}/\text{O}_\text{T}$ 为 0.68, $\text{OH}^-/\text{O}_\text{T}$ 为 0.14,进一步证明浸渍尿素后使得煅烧后的 CeO_2 氧空位含量增加.

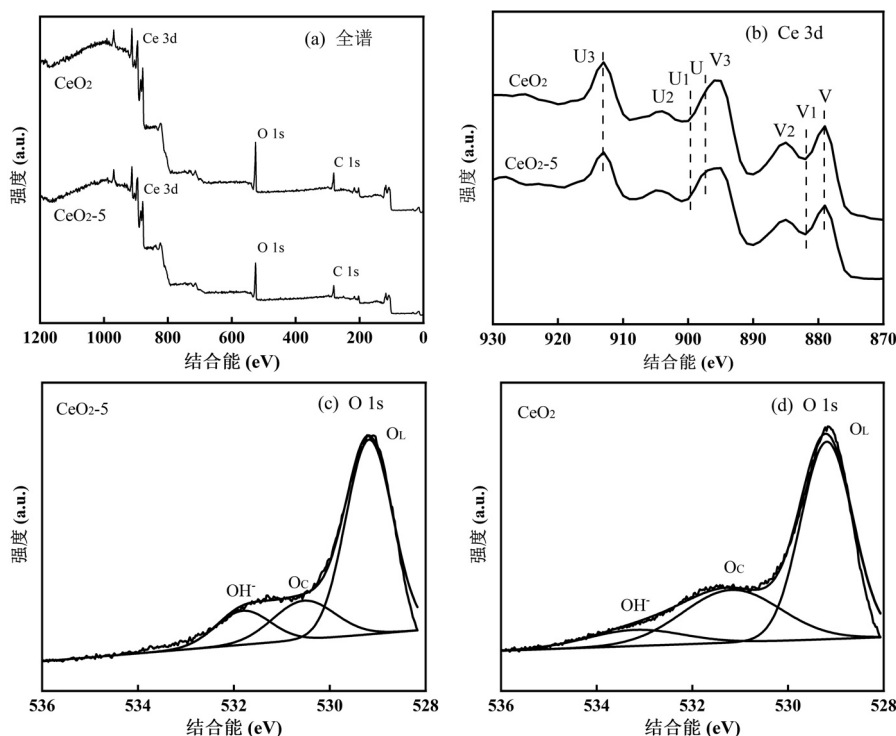


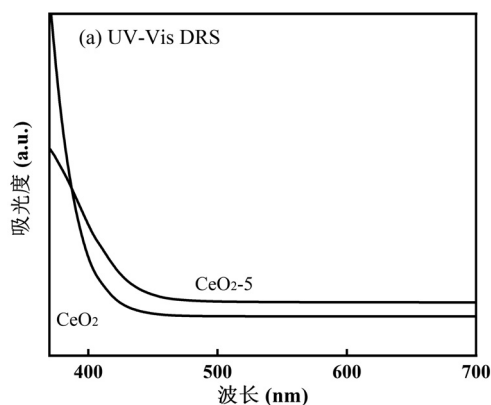
图 6 CeO_2 和 CeO_2 -5 的 XPS 光谱

Fig.6 XPS spectra of as-prepared CeO_2 and CeO_2 -5

2.7 UV-Vis DRS 分析

为了探究所制备材料的光吸收性能,对材料进行 UV-Vis DRS 测试分析.从图 7(a)中可以得到,未浸渍 CeO_2 的光吸收边缘位于 420nm 左右,而梯次结构氧化铈的光吸收边缘发生红移,位于 430nm 左右,一定程度拓宽了光吸收范围,增强了 CeO_2 的光吸收能力,使得光能得到更有效的应用.正如文献[14]中报道,核壳结构能使光在腔内多次折射进而提高利用率,浸渍后 CeO_2 对光吸收增强可能与梯次结构有关.对 CeO_2 及 CeO_2 -5 计算带隙能,结果如图 7(b)所示,未浸渍氧化铈带隙能为 3.02eV,而浸渍后的 CeO_2 -5 带隙能为 2.75eV,发生较大程度的降低,与文

献[14,25,29]中报道一致,氧空位的存在大幅降低了带隙能.



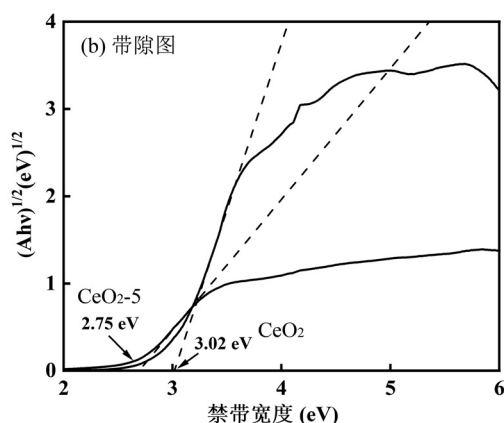
图7 CeO_2 和 CeO_2 -5 的 UV-Vis DRS 图及对应的带隙图

Fig.7 UV Vis DRS diagram and corresponding band gap diagram of as-prepared CeO_2 and CeO_2 -5

2.8 PL 分析

光生载流子的分离效率是影响光催化剂性能的重要原因之一^[30].为了比较尿素浸渍对制得 CeO_2 的光生载流子分离效率的影响,对材料进行 PL 分析. PL 图中,发射峰强度越高,其光生载流子复合率也越高,对应光生载流子分离效率就越低.如图 8 所示, CeO_2 -5 的发射峰强度明显低于未浸渍 CeO_2 , 相应的,光生载流子的分离效率更高.

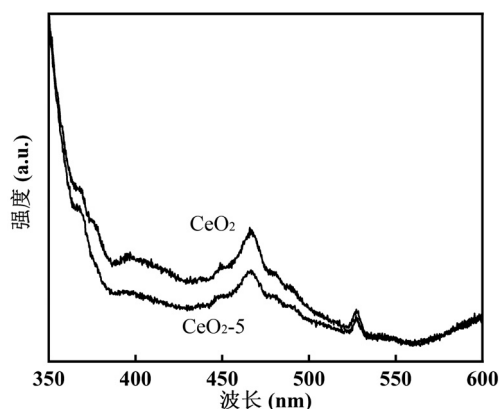
图8 CeO_2 和 CeO_2 -5 的 PL 图

Fig.8 PL spectra of as-prepared CeO_2 and CeO_2 -5

2.9 光电性能分析

为了分析所合成材料在光电化学过程中光生载流子的分离与转移效率,对材料进行电化学阻抗和瞬态光电流响应测试,结果如图 9(a)和(b).由图 9(a)可以看出,尿素浸渍后制备的 CeO_2 -5 的半圆弧度明显小于未浸渍氧化铈,说明前者拥有的电化学阻抗更小,更有利于光生载流子转移.图 9(b)展示了两者的瞬态光电流响应强度, CeO_2 -5 拥有更强的光电流强

度,说明梯次结构氧化铈中生电子空穴对的分离效率更高.

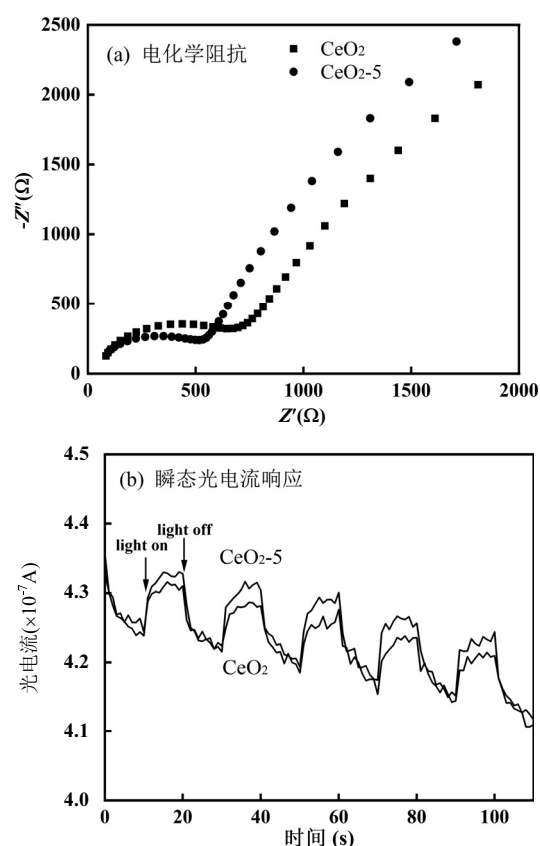
图9 CeO_2 和 CeO_2 -5 的 EIS 图和瞬态光电流响应图

Fig.9 EIS diagram and transient photocurrent response diagram of as-prepared CeO_2 and CeO_2 -5

2.10 梯次结构氧化铈的形成机理

由图 10 可知,本文采用 Ce-MOFs 为模板,利用 MOFs 内部结构的多孔特性,将尿素溶液浸渍于 Ce-BTC 中,使 Ce-BTC 的内部孔道和外部均接触尿素溶液;在煅烧过程中, BTC 配体与尿素发生酸碱结合,加速 Ce 与 BTC 配位键的断裂,同时尿素受热分解后产生的 NH_3 及 MOFs 热解后产生的气体,抑制了 Ce(III) 的氧化,因而产生了大量的氧空位.煅烧过程中,除了 Ce-MOFs 原位分解获得多孔 CeO_2 外,尿素热分解产生 NH_3 提供的碱性环境与 Ce(III) 反应得到亦可获得 CeO_2 ,并最终获得具有多孔、富氧空位、梯次结构的 CeO_2 ;相比之下,未浸渍尿素的 Ce-BTC 煅烧得到的多孔 CeO_2 不具有梯次结构,仅仅保持了 MOFs 模板的形貌.尽管 CeO_2 的存在促进了尿素热解中间产物异氰酸(HNCO)的水解,从而抑制了热缩聚过程,影响了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的生成,但尿素的引入改变了

Ce-BTC 煅烧产物 CeO_2 的几何结构及氧空位浓度.

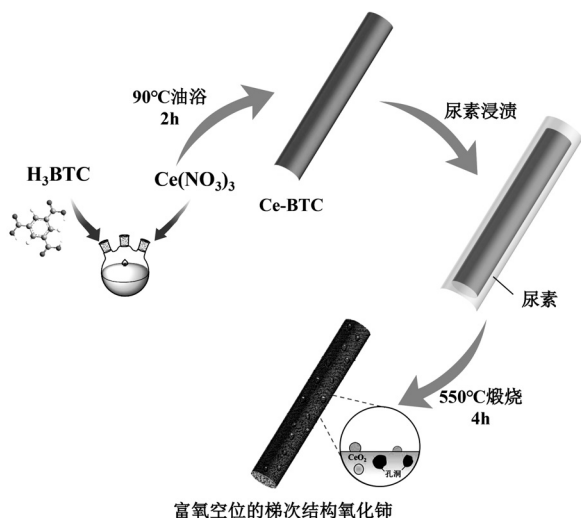
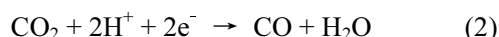
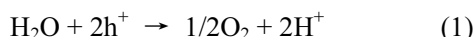


图 10 富氧空位的梯次结构氧化铈制备

Fig.10 Preparation diagram of cerium oxide with echelon structure of oxygen enriched vacancy

2.11 富氧空位的梯次结构 CeO_2 光催化 CO_2 还原机理

催化剂光催化 CO_2 还原主要分为以下 4 步:(1)在可见光的照射下,催化剂价带的电子被激发而跃迁至导带,成为光生电子,同时在价带位置形成光生空穴.(2)光生电子和空穴分别迁移至材料表面参与氧化还原反应,少量在材料表面或内部复合,以热量形式散失.(3) CO_2 吸附至催化剂表面的反应位点.(4)光生空穴将 H_2O 氧化为 H^+ 和 O_2 ,光生电子将 CO_2 还原为 CH_4 .具体发生的反应方程式如下:



CeO_{2-5} 催化剂中更高浓度的氧空位能够降低 CeO_2 的带隙能,并且抑制光生载流子复合,而梯次结构类似已报道的核壳结构,能够提高其对可见光的利用效率及光生电子的传输能力.因此,富氧空位的梯次结构 CeO_2 具有更高的光催化 CO_2 还原性能.

3 结论

3.1 采用 Ce-BTC 作为模板,通过浸渍尿素法成功制备了梯次结构 CeO_2 ,SEM 图中梯次结构明显,Raman 和 XPS 表明梯次结构 CeO_{2-x} 拥有更多氧空位,且由于氧空位的存在对催化剂光学及电化学性质

质有明显改进,进而促进光催化 CO_2 还原,反应 4h 的 CO 产率可达 $2.06 \mu\text{mol/g}$, CH_4 产率可达 $1.42 \mu\text{mol/g}$,性能是直接煅烧所得 CeO_2 的 7 倍以上.

3.2 与其它 MOFs 浸渍尿素制备金属氧化物/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不同,Ce-BTC/尿素体系经高温煅烧后未检测到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,这可能与 CeO_2 的存在促进了尿素热解中间产物 HNCO 的水解有关.

3.3 通过 PL 测试、DRS 和光电性能等测试可以看出,梯次结构 CeO_{2-x} 对光的利用能力提高,带隙能为 2.75eV ,低于一般 CeO_2 的 3.02eV .更重要的是,光生载流子分离效率提升,复合率下降.

3.4 研究了不同尿素量浸渍对材料产生的影响,结果表明适度提高氧空位浓度有利于光催化 CO_2 还原反应.但是,氧空位浓度过高时不利于光催化 CO_2 还原反应进行.

参考文献:

- [1] 鲁冰倩,张长明,朱天瑜,等.光催化还原 CO_2 材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2016,44(6):1-3,6.
Lu B Q, Zhang C M, Zhu T Y, et al. Research progress on material for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. New Chemical Materials, 2016,44(6):1-3,6.
- [2] Alexey M, Nikita M, Kirill A, et al. Global climate change and greenhouse effect [J]. Journal of Entrepreneurship and Sustainability Issues, 2020,7(4):2897-2913.
- [3] Wu J, Huang Y, Ye W, et al. CO_2 Reduction: from the electrochemical to photochemical approach [J]. Advanced Science, 2017,4(11): 1700194.
- [4] Nasir S, Muhammad T, Khairiraihana J, et al. A critical review on TiO_2 based photocatalytic CO_2 reduction system: Strategies to improve efficiency [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2018,26:98-122.
- [5] 曹雅洁,岳秀萍,李厚芬,等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ 光催化材料降解模拟污水中氨氮 [J]. 中国环境科学, 2020,40(10):4370-4377.
Cao Y J, Yue X P, Li H F, et al. The photocatalytic property of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ photocatalyst for ammonia nitrogen degradation in simulated wastewater [J]. China Environmental Science, 2020,40(10): 4370-4377.
- [6] Deng H, Fei X, Yang Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn_2O_4 and n-type ZnO with improved photocatalytic CO_2 reduction activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,409: 127377.
- [7] Wang L, Tan H, Zhang L, et al. In-situ growth of few-layer graphene on ZnO with intimate interfacial contact for enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,411: 128501.
- [8] 柴晴雯,吕 艳,张 周,等. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂对难生物降解有机物的光降解 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):2822-2830.
Chai Q W, Lv Y, Zhang Z, et al. Photodegradation of refractory

- organic compounds by Cu₂O@ZnO composite photocatalyst [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(7):2822–2830.
- [9] Trinh D N, Van H N, Sonil N, et al. BiVO₄ photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020,18: 1779–1801.
- [10] 慕毓文,魏砾宏,石冬妮,等. UiO-66/BiVO₄ 复合光催化剂的制备及其对四环素的光解 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(3):1162–1171.
- Qi Y W, Wei L H, Shi D N, et al. Preparation of UiO-66/BiVO₄ composite photocatalyst and its photodegradation of tetracycline [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(3):1162–1171.
- [11] Ye T, Huang W, Zeng L, et al. CeO_{2-x} platelet from monometallic cerium layered double hydroxides and its photocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017,210:141–148.
- [12] Li M, Zhang L, Wu M, et al. Mesoporous CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction by mutual component activations [J]. *Nano Energy*, 2016, 19:145–155.
- [13] 张志伟,徐 斌,张毅敏,等. GO/(CeO₂-TiO₂)改性复合膜紫外光催化去除氨氮、DOC [J]. *中国环境科学*, 2020,40(3):1116–1122.
- Zhang Z W, Xu B, Zhang Y M, et al. Ultraviolet photocatalytic removal of ammonia nitrogen and DOC by GO/(CeO₂-TiO₂) modified composite membrane [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(3): 1116–1122.
- [14] Liang M, Timur B, Zhang Y, et al. Controlled assemble of hollow heterostructured g-C₃N₄@CeO₂ with rich oxygen vacancies for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,243:566–575.
- [15] Wang T, Chen L, Chen C, et al. Engineering catalytic interfaces in Cu^{δ+}/CeO₂ TiO₂ photocatalysts for synergistically boosting CO₂ reduction to ethylene [J]. *ACS Nano*, 2022,16:2306–2318.
- [16] Pu Y, Luo Y, Wei X, et al. Synergistic effects of Cu₂O-decorated CeO₂ on photocatalytic CO₂ reduction: Surface Lewis acid/base and oxygen defect [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,254:580–586.
- [17] Wang M, Shen M, Jin X, et al. Exploring the enhancement effects of hetero-metal doping in CeO₂ on CO₂ photocatalytic reduction performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,427:130987.
- [18] Biswajit C, Pawan C, Amarjyoti C. Oxygen defects and formation of Ce³⁺ affecting the photocatalytic performance of CeO₂ nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2014,4:4663–4671.
- [19] Abdo H, Keerthiraj N, Drmish Q A, et al. CeO₂ Nanostructures enriched with oxygen vacancies for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019,3(1):138–148.
- [20] Guo T, Wang K, Zhang G, et al. A novel α-Fe₂O₃@g-C₃N₄ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019,469:331–339.
- [21] Chen G, Guo Z, Zhao W, et al. Design of porous/hollow structured ceria by partial thermal decomposition of Ce-MOF and selective etching [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,9(45):39594–39601.
- [22] Jiang F, Wang S, Liu, et al. Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2020,10(19):11493–11509.
- [23] Zhao S, Kang D, Liu Y, et al. Spontaneous formation of asymmetric oxygen vacancies in transition-metal-doped CeO₂ nanorods with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis [J]. *ACS Catalysis*, 2020,10:11739–11750.
- [24] Xue S F, Wu W Y, Bian X, et al. Facile preparation of CeO₂ microspheres with high surface area by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2018,7(3):241–247.
- [25] Anjalee D L, Sanjaya D P, Kui T, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y doped CeO₂ nanorods [J]. *ACS Catalysis*, 2014,4:577–584.
- [26] Zou W, Deng B, Hu X, et al. Crystal-plane-dependent metal oxide-support interaction in CeO₂/g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,238:111–118.
- [27] Ganesh S M, Rajendra Sr. Efficient activation of CO₂ over Ce-MOF-derived CeO₂ for the synthesis of cyclic urea, urethane, and carbamate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021,60: 12492–12504.
- [28] Grabchenko M V, Mamontov G V, Zaikovskii V I, et al. The role of metal-support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,260:118148.
- [29] Jiang D, Wang W, Zhang L, et al. Insights into the surface-defect dependence of photoreactivity over CeO₂ nanocrystals with well-defined crystal facets [J]. *ACS Catalysis*, 2015,5:4851–4858.
- [30] Ran J, Jaroniec M, Qiao S Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: achievements, challenges, and opportunities [J]. *Advanced Materials*, 2018,30(7):1704649.

作者简介: 徐忠震(1996-),男,山东泰安人,济南大学硕士研究生,主要从事 Ce-MOF 衍生催化剂在光催化 CO₂ 还原领域的研究.发表论文 1 篇.