

投送学科
一级学科： 化学
二级学科： 物理化学
如是学科交叉研究，所涉及的
一级学科：
二级学科：

是否涉密：

是

否

# 中国博士后科学基金 面上资助申请书 (第 43 批)

申请者：	江宏富	博士后全国统一编号：	57153
设站单位：	中国科学院大连化学物理所		
项目名称：	过渡金属氮氧化物的制备及其光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能研究		
研究方向：	光催化		
通讯地址：	辽宁省大连市中山路 457 号		
邮政编码：	116023	E-mail：	hfjiang@dicp.ac.cn
固定电话：	0411-84379516	移动电话：	13704086907
申请日期：	2008 年 3 月 19 日		

中国博士后科学基金

# 填 报 须 知

1. 申请者应认真阅读《中国博士后科学基金资助规定》和《中国博士后科学基金面上资助实施办法》，按有关要求逐项填写《中国博士后科学基金面上资助申请书》（以下简称《申请书》）。

2. 申请者首先在中国博士后网上 ([www.chinapostdoctor.org.cn](http://www.chinapostdoctor.org.cn)) 填写《申请书》，并在网上提交到设站单位，然后下载打印一式 3 份（A4 纸双面打印，左侧装订），报送到设站单位进行审核。

如申请项目涉密，不得在网上填报。需下载空白《申请书》后填写纸质一式 8 份，与电子版同时报送到设站单位进行审核。

3. 设站单位在规定的时间内，将审核后的《申请书》统一从网上提交到中国博士后科学基金会，纸质材料加盖设站单位博士后管理部门公章后一并报送。

4. 本《申请书》封面上的“投送学科”系指申请者所报项目所属的学科，若是学科交叉研究项目，则应填写所涉及的学科名称。学科名称须按照一九九七年国务院学位委员会公布的《〈授予博士、硕士学位和培养研究生的学科、专业目录〉修订前后对照表》的标准名称填写。“研究方向”系指申请者所报项目的研究方向。

5. 填表必须实事求是，认真翔实，不得弄虚作假。



内容包括:

曾参加过何种重要科学研究活动, 有哪些发明和创造, 曾获得何种专利, 曾获得何种科技奖励及在获奖人中的排名, 已在国内外核心刊物上的发表论文等等。

已发表的论文:

1. Hongfu Jiang, Haiyan Song, Zuoxing Zhou, xingqin Liu, Guangyao Meng. "Characterization of LiF-doped TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity for decomposition of trichloromethane", Mater. Res. Bull. (2007), doi:10.1016/j.materresbull. 2007.11.009
2. Hongfu Jiang, Haiyan Song, Zuoxing Zhou, Xingqin Liu, Guangyao Meng. "The roles of Li&F ions in Li-F-codoped TiO<sub>2</sub> system", J. Phys. Chem. Solid., 2007, 68:1830
3. Haiyan Song, Hongfu Jiang, Xingqin liu, Guangyao Meng. "Preparation and Photocatalytic Activity of Alkali Titanate Nano Materials A<sub>2</sub>TinO<sub>2n+1</sub> (A=Li, Na, K)", Mater. Res. Bull., 2007, 42 (2): 334
4. Song, HY; Jiang, HF; Liu, XQ; Jiang, YZ; Meng, GY., "Preparation of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> and the photocatalytic activity under visible irradiation", KEY ENGINEERING MATERIALS, 336-338 (2007) (Part 1-3):1979
5. Haiyan Song, Hongfu Jiang, Xingqing Liu. Guangyao Meng. "Efficient Degradation of Methylene Blue with WO<sub>x</sub> Modified Nano TiO<sub>2</sub> under Visible Irradiation", J. Photobio. Photocatal. A: Chem., 2006, 181:421
6. Haiyan Song, Hongfu Jiang, Xingqing Liu, Guangyao Meng. "Nano TiO<sub>2</sub> Deposited on Crude Mineral and the Photoactivity to the Degradation of the Organic Pollutants", Am. J. Environ. Sci., 2006, 2 (2):60
7. 江宏富, 周作兴, 刘杏芹, 孟广耀. "LiF 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的催化性能研究", 催化学报, 2007, 28 (4): 377
8. 江宏富, 周作兴, 刘杏芹, 孟广耀. "F 离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 的性能研究", 感光科学与光化学, 2007, 25 (3): 223
9. 宋海燕, 江宏富, 刘杏芹, 孟广耀. "非金属矿物用作催化剂载体光降解污水中的有机物", 中国非金属矿物导刊, 2004 (5), 28

## 二、申报项目审核与评审结果

名称	中文	过渡金属氮氧化物催化剂的制备及其光催化还原 CO2 性能研究
	英文	Preparation of Transition Metal Nitroxide and Study on its Ability for photoreduction of CO2
研究类别	基础研究 <input checked="" type="checkbox"/> 应用基础 <input type="checkbox"/> 技术开发 <input type="checkbox"/>	
项目来源	自选项目 <input type="checkbox"/> 国家自然科学基金项目 <input checked="" type="checkbox"/> 863 高技术研究项目 <input type="checkbox"/> 973 计划项目 <input checked="" type="checkbox"/> 国家社科基金项目 <input type="checkbox"/> 其它国家级重点项目 <input type="checkbox"/> 省市或部门重大项目 <input type="checkbox"/> 其它项目 <input type="checkbox"/>	
研究经费来源及数额	20 万	
申请者承诺	<p>我保证填报内容真实、准确。如果获得资助，我将严格遵守中国博士后科学基金资助的有关规定，按计划认真开展研究工作，切实保证完成研究工作任务。</p> <p>申请者（签章）：  年      月      日</p>	
申报单位审核意见	<p>我单位已对申请人的资格和《申请书》内容进行了认真审核，本表各项内容属实，符合申请条件。</p> <p>负责人（签章）：  单位（盖章）：  年      月      日</p>	
评定结果	<p>经专家评审， 决定： 给予 _____ 博士后中国博士后科学基金面上资助 _____ 等资助，金额为人民币 _____ 万元。</p> <p>中国博士后科学基金会（盖章）  年      月      日</p>	

### 三、专家推荐意见

合作导师对申报人和申报项目的评价	<p>内容包括： 对申报项目内容的真实性和知识产权问题等提出审核意见，并对申请者的研究方法和创新能力，对申报项目的科学价值和应用价值以及预期成果提出评价意见。</p> <p>目前，环境污染与能源危机是影响人类可持续发展的两个重大问题。CO<sub>2</sub> 作为全球温室效应的罪魁祸首，它的排放越来越受到人们的关注。在众多的 CO<sub>2</sub> 减排技术中，CO<sub>2</sub> 的化工利用由于变废为宝受到人们的广泛重视，尤其是光催化还原 CO<sub>2</sub>，由于其以廉价易得的 H<sub>2</sub>O 作还原剂，以太阳能作驱动力来还原 CO<sub>2</sub>，生成的产物如甲醇等化学品极具应用价值，因此该项目的研究对社会的发展乃至新能源的开发均具有重大意义。该项目研究内容包括：过渡金属氮氧化物的制备；催化剂对 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究；研究催化剂的组成、结构、相变及不同助催化剂对光催化活性和产物选择性的影响；光催化还原 CO<sub>2</sub> 的机理研究。研究内容充实，目标明确，实验设计合理，步骤可行，有望取得较好结果。</p> <p>申请人的博士专业为材料学，对催化剂的合成与设计有一定的功底和经验。申请人在攻读博士学位期间主要从事光催化处理废水研究，具有较好的光催化理论和实践基础。申请人曾参与多项课题研究，独立完成了中国科学技术大学研究生创新基金，具有很好的科研功底和较强的独立科研能力，我相信他能圆满完成该项目的研究任务。</p> <p>鉴于以上情况，我愿意推荐该博士后申请中国博士后基金，并愿意在工作中给予指导，望予以优先资助。</p>
推荐意见	<p style="text-align: center;">本人同意推荐该博士后申请中国博士后科学基金资助。</p> <p>推荐人姓名：                                  职称：                                  专业：</p> <p>推荐人单位：                                  专家（签章）：</p> <p style="text-align: right;">                    年        月        日</p>



#### 四、申报项目简介

内容包括:

概括项目主要内容、项目的预期目标、科学意义、应用前景、创新与发展。

当前，环境问题尤其是全球变暖现象越来越受到人们的关注。 $\text{CO}_2$  作为全球变暖的罪魁祸首，它的减排成了当务之急。在众多的  $\text{CO}_2$  减排技术中， $\text{CO}_2$  的化工利用由于变废为宝受到人们的广泛重视，尤其是光催化还原  $\text{CO}_2$ ，由于其以廉价易得的  $\text{H}_2\text{O}$  作还原剂，以太阳能作驱动力来还原  $\text{CO}_2$ ，生成的产物如甲醇等化学品极具应用价值，因此该项目的研究对社会的发展乃至新能源的开发均具有重大意义。

在氮氧化物体系中，由于 N 与 O 杂化所形成的 2p 轨道能级要高于 O 的 2p 轨道能级，因而氮氧化物的价带电势相较于对应的氧化物的价带电势要高，从而缩小了禁带宽度，促使其对可见光具有吸收。另外，氮氧化物由于其表面存在大量氧缺位，因而能较容易地吸附  $\text{CO}_2$ 。基于此，本项目的研究内容包括：（1）过渡金属氮氧化物的制备，考查制备方法对催化剂的光响应性能的影响；（2）考查催化剂表面氧缺位浓度对催化剂吸附  $\text{CO}_2$  性能的影响，进行光催化还原  $\text{CO}_2$  实验，研究催化剂的组成、结构、相变及不同助催化剂对光催化活性和产物选择性的影响；（3）利用超快时间分辨光谱和原位表征技术研究反应过程中电子-空穴分离和电荷传输等微观过程，指导新催化剂的合成，提高光量子产率；（4）采用同位素示踪法研究光催化还原  $\text{CO}_2$  的过程和中间产物，初步揭示  $\text{CO}_2$  的还原机理。

该项目的创新点包括：提出通过 O 和 N 元素的杂化，提高过渡金属氮氧化物的价带位置，缩小禁带宽度，促使其对可见光具有响应；提出通过增加催化剂表面氧缺位来提高催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附性能，进而提高光催化反应速率；利用超快的时间分辨光谱和原位表征技术研究光催化过程中电子-空穴对的分离和复合，电荷传输机理，进一步认识光催化反应的本质，提高量子产率。

我们期望通过该项目的研究，发展可见光催化剂的制备技术，提高催化剂的光量子产率，并初步揭示光催化还原  $\text{CO}_2$  机理，使我国的  $\text{CO}_2$  减排技术在国际学术界占一席之地。



## 五、申报项目的内容

(注：可自行加页。)

### (一) 立项依据和研究内容

#### 1. 项目的立项依据

目前，环境问题尤其是全球变暖现象越来越受到人们的关注。2007年4月，政府间气候变化专门委员会（IPCC）第四次评估报告指出，**全球气候系统变暖是毫无疑问的；造成气候变暖的原因是温室气体在大气中的浓度增加。**这些温室气体包括二氧化碳、甲烷、一氧化二氮等。大气中温室气体（主要是二氧化碳）浓度的上升直接导致全球变暖，并引发了恶劣的气候、海平面上升等重大经济、社会问题。因而降低全球二氧化碳的排放量成了当务之急。

目前，二氧化碳的减排方法很多，包括：（1）地质埋藏，把捕获的  $\text{CO}_2$  深埋于地下或把  $\text{CO}_2$  注入到枯竭或废弃的油气井中以恢复油气的开采；（2）深海溶解，向深海中注入  $\text{CO}_2$ ，由于海水中含有大量矿物质，注入的  $\text{CO}_2$  可以很快形成碳酸盐而沉积于海底；（3）化工利用： $\text{CO}_2$  可以作为资源用于尿素、纯碱以及碳酸饮料的生产。这些技术的开发能大大降低  $\text{CO}_2$  的排放，达到减缓全球变暖的目的，然而在实际应用中仍然存在许多问题：（1）把  $\text{CO}_2$  作为废弃物深埋于地下，造成资源上的极大浪费，同时有可能发生  $\text{CO}_2$  的泄漏事故；（2）在深海中溶入大量的  $\text{CO}_2$  有可能使海水酸化，引起海洋环境的变化进而导致海洋生物链的变化；（3）目前，这些技术仍处于实验阶段，在应用上存在一定难度；（4）尤其重要的是，这些技术在应用过程中能耗具大。我国是能源短缺的国家。因此，**开发低能耗的  $\text{CO}_2$  减排技术对保护我国环境、推动经济和社会可持续发展具有重大而深远的意义。**

光合作用是植物利用太阳能把二氧化碳和水等无机物合成有机物，同时放出氧气的过程。这一过程在常温常压的环境下进行，以地球上最廉价易得的  $\text{H}_2\text{O}$  作氢源，利用太阳能来驱动  $\text{CO}_2$  的还原，因此，光合作用是  $\text{CO}_2$  减排最具前景的方法。然而，地球上的土地资源有限，因而通过植物的光合作用来减排  $\text{CO}_2$  受到一定限制。如果能实现人工模拟植物的光合作用，那么这一技术对环境的保护乃至社会的发展都将具有极其重大的意义。**光合作用归根结底是生物以光能为驱动力从水中夺取电子实现  $\text{CO}_2$  到碳水化合物化合物的还原，其本质是一个氧化还原过程**，该过程如图 1（1）所示，光系统 I（PS I）和光系统 II（PS II）相互衔接组成一条电子传递链，通常称为“光合链”，俗称“Z 链”。光系统 II 担负光驱动水的氧化反应，并从水分子中夺取一个电子，该电子通过“Z 链”传递给光系统 I。光系统 I 的功能是光驱动合成具有强还原态辅酶 II（NADP）用以还原  $\text{CO}_2$  生成糖类物质，而自身被由 PS II 系统传来的电子所还原。**半导体光催化反应是以光能为驱动力的氧化还原过程，其电子的激发与传递过程与光合作用的过程极为相**

似。如图 1 (2) 所示, 在半导体光催化反应过程中, 催化剂 II 在光激发下产生电子-空穴对, 电子跃迁进入导带, 在电场作用下传递给催化剂 I, 空穴留在价带中, 由于空穴具有很强的氧化能力, 可以从  $\text{H}_2\text{O}$  中夺取电子, 并放出氧气。催化剂 I 在光激发下产生电子-空穴对, 光生电子用于  $\text{CO}_2$  的还原, 而价带中的空穴接受催化剂 II 传递来的电子而复合。由此可见, 只要合成禁带宽度相匹配的半导体催化剂, 就可以通过光催化反应来人工模拟植物的光合作用, 以达到还原  $\text{CO}_2$  的目的。

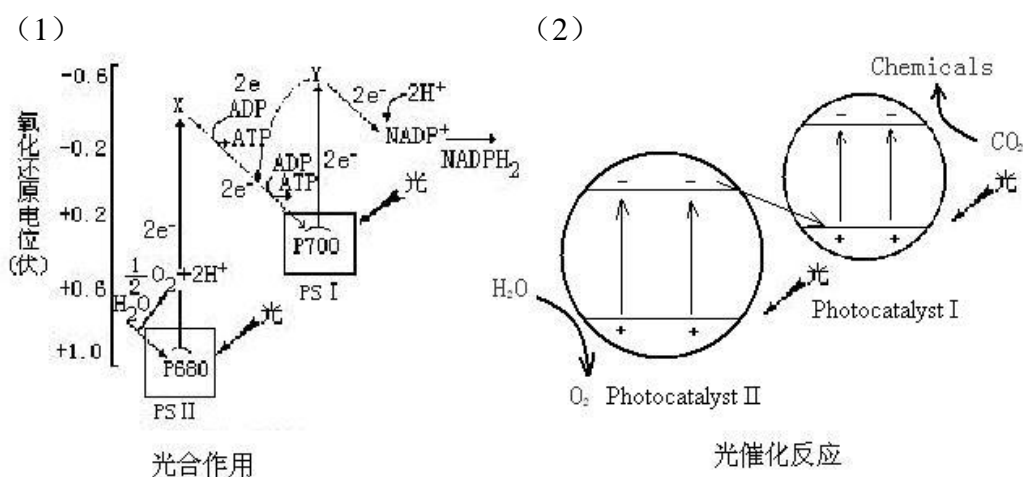


图 1 光合作用与光催化反应过程比较示意图

**光催化还原  $\text{CO}_2$  是一种创新技术。**这一技术具有许多优点: 光催化还原  $\text{CO}_2$  是在相对较温和的环境下进行的, 能量消耗小; 该过程利用了取之不尽的清洁能源—太阳能;  $\text{CO}_2$  被还原后生成有用的化学品如甲烷、甲醇等, 能部分缓解目前日益紧张的能源危机; 这一技术的实现将使  $\text{CO}_2$  取代石油和天然气成为  $\text{C}_1$  化工中的  $\text{C}$  源成为可能。

国际上光催化还原  $\text{CO}_2$  的研究起始于 1979 年 Inoue 等<sup>[1]</sup>在 Nature 上的一篇报道, 之后陆续有不少研究者投入其中。Anpo 小组在利用紫外光催化还原  $\text{CO}_2$  方面作了重大贡献<sup>[2-5]</sup>。他们把  $\text{TiO}_2$  负载在分子筛上进行光催化还原  $\text{CO}_2$  实验, 研究了载体、 $\text{TiO}_2$  的晶形、分散度、反应温度、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的比例等对光催化还原  $\text{CO}_2$  的影响, 分析了产物的选择性因素, 同时通过电子自旋共振法证明  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应是通过四价钛的还原产物  $\text{Ti}^{3+}$  进行电子转移来完成的。为了提高催化剂的光催化活性和产物选择性, 人们在催化剂的修饰上进行了大量研究。如 Ishitani 等<sup>[6]</sup>研究发现, 在  $\text{TiO}_2$  上修饰 Pt 和 Pd 等可促进反应的进行, 产物主要为  $\text{CH}_4$ , 而采用金属 Ru、Rh 和 Au 等修饰时, 产物主要为  $\text{CHCOOH}$ 。Tseng 等<sup>[7]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Cu- $\text{TiO}_2$  光催化剂, 在碱性溶液中进行光催化还原  $\text{CO}_2$  实验, 研究了 Cu 的负载量、光照时间、催化剂用量、 $\text{CO}_2$  的压力等对催化剂性能的影响。Liu 等<sup>[8]</sup>研究了介电常数对  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化还原  $\text{CO}_2$  的产物选择性的影响。国内在光催化还原  $\text{CO}_2$  上也进行了相应研究。如徐用军等<sup>[9]</sup>用原位红外方法

研究了 CO<sub>2</sub> 的光催化加氢反应。赵春等<sup>[10]</sup>比较了 ZnO/TiO<sub>2</sub> 复合体系与单一氧化物体系光催化还原 CO<sub>2</sub> 的活性。梅长松等<sup>[11]</sup>研究了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合体系对 CO<sub>2</sub> 的光催化还原活性。

虽然光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究起步较早, 但 CO<sub>2</sub> 的转化效率一直很低, 研究者试图通过修饰催化剂的方法来提高 CO<sub>2</sub> 的转化效率, 但效果并不明显, 究其原因主要是以往研究忽略了 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附性能。我们知道, 对于非均相反应, 反应物在催化剂表面的吸附能力很重要。Kohno 等<sup>[12, 13]</sup>也证明, CO<sub>2</sub> 的还原是由于 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面上吸附并在光照下形成表面甲酸盐物种, 该物种进一步还原 CO<sub>2</sub> 成 CO。由于以往研究所用催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能较差, 因而催化活性一直没有得到明显改善。另外, 以往的研究是在紫外光照下进行, 从利用太阳能角度出发, 这种结果很难在实际中得到应用。因此, 要实现通过光催化技术来还原 CO<sub>2</sub> 需要解决几个关键问题: (1) 提高催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能; (2) 制备具有可见光响应的半导体催化剂; (3) 提高光催化反应的量子效率。研究表明, 当光催化剂表面存在氧缺位时, 催化剂表面原子存在不饱和键, 有剩余价力, 可以很容易地吸附 CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。Kodama 等<sup>[15]</sup>也指出, 尖晶石型催化剂 M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-y</sub>(y>0) 具有还原 CO<sub>2</sub> 的能力的原因是, CO<sub>2</sub> 中的氧能以 O<sup>2-</sup> 形式进入 M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-y</sub>(y>0) 的氧缺位, 从而引起 CO<sub>2</sub> 的还原。由此可见, 催化剂表面氧缺位的存在不但有助于 CO<sub>2</sub> 的吸附, 而且有助于 CO<sub>2</sub> 的还原。从热力学上可知, (以产物甲醇为例), 光催化还原 CO<sub>2</sub> 生成甲醇的标准自由能变化为 693.7 kJ mol<sup>-1</sup>, 要高于水分解的标准自由能变化 (237.14 kJ mol<sup>-1</sup>), 然而其反应的电势差为 E<sup>0</sup> = -1.198 V, 低于水分解的电势差 (E<sup>0</sup> = -1.23 V), 理论上该反应所需的驱动力要小于水分解的驱动力, 这说明, 只要能用于光催化分解水的催化剂都适用于光催化还原 CO<sub>2</sub>。近年来, 在光催化分解水的研究中, 可见光催化剂的制备取得重大进展。如最近发展起来具有很好的可见光催化活性的催化剂包括 TaON、LaTiO<sub>2</sub>N 和 Sm<sub>2</sub>TiS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等 d<sup>0</sup> 金属以及 Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> 等 d<sup>10</sup> 金属的氮氧化物和硫氧化物, 这种化合物具有可见光吸收特性的原因是, 在催化剂体系中, N 或 S 与 O 杂化所形成的 2p 轨道能级要高于 O 的 2p 轨道能级, 因而氮氧化物或硫氧化物的价带电势相较于对应的氧化物的价带电势要高, 从而缩小了禁带宽度, 促使其对可见光具有吸收。

由于氮氧化物是由氧化物在 NH<sub>3</sub> 气氛下高温氮化而得, 其表面存在大量的氧缺位, 因而通过这种方法制备的催化剂不但对可见光具有吸收, 而且对 CO<sub>2</sub> 也具有很好的吸附性能。基于此, 本项目提出以氮氧化物为催化剂来研究 CO<sub>2</sub> 的光催化还原性能; 研究 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附性能; 研究催化剂的结构、相变、组成及助催化剂对 CO<sub>2</sub> 还原活性的影响; 利用超快 (纳秒、皮秒) 时间分辨光谱和原位表征技术来研究光催化过程中电子-空穴分离及电荷转移等微观问题, 采用同位素示踪法研究反应过程和中间产物, 并在此基础上探讨 CO<sub>2</sub> 的还原机理。

申请者所在的催化基础国家重点实验室在光催化分解水制氢的研究中已取得一定结果<sup>[16-18]</sup>，并引起国内外同行关注，在光催化重整生物质制氢和光催化分解 H<sub>2</sub>S 制氢研究中也取得初步结果<sup>[19]</sup>。最近我组的研究发现，催化剂表面异相结的存在有助于光催化活性的提高<sup>[20]</sup>。申请者所在团队具有很好的工作基础和实验条件，相信在博士后科学基金的资助下，我们将在可见光催化剂的合成、光催化还原 CO<sub>2</sub> 的机理及提高光催化量子产率等方面取得进展。

#### 参考文献：

1. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979. **277**:637-638.
2. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: Effects of the structure of the active sites and the addition of Pt. *J. Phys. Chem. B*, 1997. **101**(14):2632-2636.
3. K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-beta zeolite photocatalysts: Effect of the hydrophobic and hydrophilic properties. *J. Phys. Chem. B*, 2001. **105**(35):8350-8355.
4. K. Ikeue, s. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo, Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. *Catal. Today*, 2002. **74**:241-248.
5. H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki, M. Anpo, In situ XAFS studies on the effects of the hydrophobic-hydrophilic properties of Ti-Beta zeolites in the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. *Topics in Catal.*, 2002. **18**(1-2):95-100.
6. O. Ishitani, H. Inoue, Y. Suzuki, et al., *J. Photochem. Photobio. a-Chem.*, 1993. **72**:269.
7. I.H. Tseng, J.C.S. Wu, H.Y. Chou, Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> photoreduction. *J. Catal.*, 2004. **221**(2):432-440.
8. B.J. Liu, T. Torimoto, H. Matsumoto, H. Yoneyama, Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalyst embedded in SiO<sub>2</sub> matrices. *J. Photochem. Photobio. a-Chem.*, 1997. **108**(2-3):187-192.
9. 徐用军, 周定, 姜琳琳, 李向久, 刘崇微, 刘金尧, 常温常压气-固光催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成一碳化合物的研究. *哈尔滨工业大学学报*, 2000. **32**(4):104-106.
10. 赵春, 钟顺和. 光促 CO<sub>2</sub> 和乙烯合成丙烯酸 ZnO-TiO<sub>2</sub> 催化剂的研究. *应用化学*, 2005. **22**(4):349-354.
11. 梅长松, 钟顺和, 复合半导体负载金属材料光催化性能研究. *无机化学学报*, 2005. **21**(12):1809-1804.

12. Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001. 3(6):1108-1113.
13. K. Teramura, T. Tanaka, H. Ishikawa, Y. Kohno, T. Funabiki, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO in the presence of H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> as a reductant over MgO. *J. Phys. Chem. B*, 2004. 108(1):346-354.
14. K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, T. Yoshida, M. Tsuji, Y. Tamaura, Adsorption of CO<sub>2</sub> on oxygen-deficient magnetite : adsorption enthalpy and adsorption isotherm, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88, 2771 - 2773
15. T. Kodama, Y. Kitayama, M. Tsuji, Y. Tamaura, Methanation of CO<sub>2</sub> using ultrafine Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, *Energy*, 1997, 22(2-3):183-187
16. Zhibin Lei, Wansheng You, Meiyong Liu, Guohua Zhou, Tuyoshi Takata, Michikazu Hara, Kazunari Domen and Can Li, *Chem. Commun.*, 2003, 2142-2143
17. Meiyong Liu, Wansheng You, Zhibin Lei, Guohua Zhou, Jianjun Yang, Guopeng Wu, Guijun Ma, Guoyou Luan, Tuyoshi Takata, Michikazu Hara, Kazunari Domen and Can Li, *Chem. Commun.*, 2004, 2192-2193
18. Zhibin Lei, Guijun Ma, Meiyong Liu, Wansheng You, Hongjian Yan, Guopeng Wu, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Kazunari Domen, Can Li, Sulfur-substituted and zinc-doped In(OH)<sub>3</sub>: A new class of catalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> production from water under visible light illumination, *J. Catal.*, 2006, 237:322-329
19. Guopeng Wu, Tao Chen, Xu Zong, Hongjian Yan, Guijun Ma, Xiuli Wang, Qian Xu, Dongge Wang, Zhibin Lei, Can Li, Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> production from photocatalytic reforming of methanol, *J. Catal.*, 2008, 253:225-227
20. Jing Zhang, Qian Xu, Zhaochi Feng, Meijun Li, Can Li, Importance of the Relationship between Surface Phase and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47:1-5

## 2. 项目的研究内容、研究目标，以及拟解决的关键科学问题

### 研究内容：

1) 设计并合成具有稳定的、高活性的过渡金属（主要是 Zn、Ta、V、Ga、In、Nb 等）氧化物、氮化物及氮氧化物，研究制备方法对催化剂的光响应性能的影响，调变 N、O 原子比，以得到禁带结构与 CO<sub>2</sub> 还原电位相匹配的光催化剂。

2) 考查表面氧缺位浓度对催化剂吸附 CO<sub>2</sub> 性能的影响。进行光催化还原 CO<sub>2</sub> 实验，研究催化剂的组成、结构、相变及不同助催化剂对光催化活性和产物选择性的影响，遴

选出高活性催化剂。

3) 利用超快(纳秒、皮秒)的时间分辨光谱和原位表征技术研究反应过程中电子-空穴分离和电荷传输等微观过程, 并指导新催化剂的合成, 提高光量子产率。

4) 采用同位素示踪法研究光催化还原  $\text{CO}_2$  的过程和中间产物, 初步揭示  $\text{CO}_2$  的还原机理。

### 研究目标:

目前光催化还原  $\text{CO}_2$  研究中存在的主要问题是: (1) 国际上的研究主要以紫外光源为主, 从利用太阳能角度出发, 这种结果很难在实际中得到应用; (2)  $\text{CO}_2$  在催化剂表面的吸附行为研究很少, 而在非均相反应中, 催化剂表面的吸附性能对催化活性有很大影响; (3) 光催化反应过程中诸如电子-空穴分离、电荷在半导体催化剂内部的传输机理、催化剂表面的光电化学反应、催化剂相态等对催化剂活性影响规律的基本科学问题尚不十分清楚。因此本项目的目标是:

(1) 设计和合成稳定的、高活性的过渡金属(主要是 Zn、Ta、V、Ga、In、Nb 等)氧化物、氮氧化物光催化剂, 通过 N、O 原子的杂化来扩展其对光的响应范围; (2) 利用光谱技术来研究  $\text{CO}_2$  在催化剂表面的吸附行为, 筛选出对  $\text{CO}_2$  具有强吸附性能的催化剂; (3) 利用超快(纳秒、皮秒)的时间分辨光谱和原位表征技术研究光催化反应的微观过程, 为合成稳定的、高量子产率的光催化剂提供理论指导。

### 拟解决的关键科学问题:

1) 设计并合成在可见光范围具有吸收的、能带结构与  $\text{CO}_2$  的还原电位相匹配的过渡金属氮氧化物催化剂。

2) 提高催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附能力, 同时抑制  $\text{CO}_2$  的还原产物被空穴或  $\text{O}_2$  所氧化的逆反应的发生。

3) 提高催化剂的光量子效率。利用超快的时间分辨技术研究光催化反应过程中电子-空穴对的分离, 电荷传输、催化剂表面与  $\text{CO}_2$  分子相互作用等基本科学问题, 为合成稳定的、高量子产率的光催化剂提供理论指导。

### 3. 本项目的特色及创新之处

(1) 提出通过 O 和 N 元素的杂化, 提高过渡金属氮氧化物的价带位置, 缩小禁带宽度, 促使其对可见光具有响应, 并以氮氧化物为催化剂进行光催化还原  $\text{CO}_2$  研究。

(2) 提出通过增加催化剂表面氧缺位来提高催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附性能, 进而提高

光催化反应速率。

(3) 利用超快的时间分辨光谱和原位表征技术研究光催化过程中电子-空穴对的分离和复合，电荷传输机理，进一步认识光催化反应的本质，提高量子产率。

#### **4. 预期研究成果：**

合成新型的、具有可见光响应的、高活性催化剂；进行光催化还原  $\text{CO}_2$  研究，初步揭示光催化还原  $\text{CO}_2$  的机理；在 SCI 收录的期刊上发表论文 2-3 篇，申请专利 1-2 项。

## 六、申报项目的研究方法

内容包括:

研究计划、拟采取的研究方法、实验方案、技术路线、已具备的条件及目前进展的情况、资助金的拟用计划。

**研究计划:**

2007.09-2007.12 文献调研、制备研究计划,设计并安装反应装置(已完成)

2008.01-2008.06 制备稳定的过渡金属氮氧化物催化剂,利用光谱技术和电化学方法研究催化剂的禁带结构,筛选出禁带结构与  $\text{CO}_2$  的还原电位相匹配的催化剂;研究催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附性能,进一步遴选出兼具可见光吸收和  $\text{CO}_2$  吸附的催化剂(进行中)

2008.07-2008.12 进行光催化还原  $\text{CO}_2$  实验,对前面遴选出的催化剂进行优化设计,如进行表面处理或担载不同的助催化剂,提高催化剂的反应活性和产物选择性;利用超快(纳秒、皮秒)时间分辨光谱和原位表征技术来研究光催化过程中电子-空穴分离及电荷转移等微观问题,进一步指导高量子产率的催化剂的合成

2009.01-2009.03 采用同位素示踪法研究反应过程和中间产物,揭示光催化还原  $\text{CO}_2$  的机理

2009.04-2009.05 对上述研究进行系统归纳和总结。探讨并把握该项研究中的共性,挖掘出规律,整理成文。

在实际工作将采用并行和交叉的方式进行上述计划,期望在更短的时间内更有效地完成此课题的研究工作。

**拟采取的研究方法、技术路线和实验方案:**

1) 采用固相反应、高温氮化、溶胶-凝胶和溶剂热合成等方法制备过渡金属(主要是 Zn、Ta、V、Ga、In、Nb 等)氧化物、氮化物及氮氧化物催化剂。

2) 通过 UV-Vis 漫反射光谱研究催化剂对光的响应性能,选择具有合适吸收带的催化剂。

3) 利用紫外光电子能谱、电化学等方法,确定半导体光催化剂的价带和导带的位置,筛选出能带与  $\text{CO}_2$  的还原电位相匹配的光催化剂。

4) 利用红外光谱和 TPD 技术研究  $\text{CO}_2$  在上述筛选出的催化剂表面的吸附性能,进一步筛选出对  $\text{CO}_2$  具有强吸附能力的半导体催化剂。

5) 在半导体催化剂表面担载贵金属(如 Pt、Ru)或氧化物(如  $\text{RuO}_2$ 、NiO)等助



催化剂，考察不同组分、负载量、负载方式对光催化还原  $\text{CO}_2$  的活性的影响规律。

6) 采用 XRD、SEM、HR-TEM、EDS、FT-IR、固体 NMR 等对催化剂结构进行综合表征，研究催化剂的结构与反应活性、产物选择性之间的相互关系。

7) 采用超快的时间分辨红外及荧光光谱研究电子-空穴的分离、复合、传输以及催化剂表面负载不同物种（如 Pt、Ru、NiO 等）对光生电子寿命的影响规律以及与光催化活性的关系。采用同位素示踪法研究光催化还原  $\text{CO}_2$  的反应过程和中间产物，初步揭示反应机理。

### 可行性分析：

合成禁带宽度相匹配的、具有可见光响应特性的半导体材料是充分利用太阳能的前提和首要条件。根据半导体能带理论，半导体的导带位置主要取决于半导体中金属离子（例如  $\text{Ti}^{4+}$ ）的 d 轨道的能级，而价带能级主要取决于非金属离子（ $\text{O}^{2-}$ ）的 p 轨道的能级，因此可以通过引入具有不同能级的金属（Fe、W、V 等）或非金属离子（N、S、C 等），来调变催化剂的导带和价带位置，从而改变禁带宽度，以促进催化剂对可见光的吸收。如我组在前期工作中所合成的催化剂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (Chem. Commun., 2003, 2142)、S 取代 Zn 掺杂  $\text{In}(\text{OH})_3$  (J. Catal., 2006, 322) 和  $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$  (Chem. Commun., 2004, 2192) 均具有很好的可见光响应特性。光催化还原  $\text{CO}_2$  这一反应要发生的条件之一是  $\text{CO}_2$  在催化剂表面的吸附。研究表明，当催化剂表面存在氧缺位时，其表面原子存在不饱和键，有剩余价力，可以很容易地吸附  $\text{CO}_2$ 。本项目所采用的氮氧化物催化剂是由氧化物在  $\text{NH}_3$  气氛下高温氮化而得，其表面存在大量的氧缺位，因而通过这种方法所制备的催化剂不但对可见光具有吸收，而且对  $\text{CO}_2$  具有很好的吸附性能。

申请者所在团队从事光催化研究多年，具有很好的理论基础和实践经验，目前实验室开展的方向有光催化分解水制氢、光催化重整生物质制氢和光催化分解硫化氢制氢，在这些方向上均已取得一定成绩，受到国内外同行关注。申请者所在催化基础国家重点实验室在紫外-可见拉曼光谱、催化剂的原位红外光谱表征等方面已有十多年的学术积累，在仪器的研制方面也积累了丰富的经验。目前已完成时间分辨红外和荧光光谱的调试，并得到一些初步结果，已经可以利用超快的时间分辨光谱研究光催化反应的机理。

### 已具备的条件：

申请者所在催化基础国家重点实验室从事光催化研究已有多多年，在研究手段和催化剂的制备上有一定基础。目前实验室具备氮化装置三套，硫化装置一套，固相反应合成装置及水热合成装置，基本可满足常规催化剂制备的需要。实验室拥有 12 套光催化反应装置，一套专门用于评价催化剂活性的组合化学反应装置，模拟太阳光的 Xe 灯 8 套，均配有气相色谱仪，可实现在线检测。在催化剂的表征上，实验室拥有激光拉曼光谱仪，

傅里叶变换红外光谱仪, 专门用来研究电子-空穴寿命的纳秒级时间分辨 FT-IR、时间分辨的荧光光谱及时间分辨拉曼光谱仪。催化基础国家重点实验室为我们提供了 Dmax/RB 回转阳极靶 X 射线衍射仪, Chemisorb 2800 型自动化学吸附仪, TAS-1700 热分析仪, ASAP2000 自动表面积和孔分布测定仪, 紫外-可见吸收光谱仪以及 XPS、SEM、TEM 和 HR-TEM 等大型仪器, 为催化剂的表征提供了必要的保证。

#### 目前进展情况:

申请者所在中国科学院大连化学物理研究所自 70 年代以来一直开展光催化分解水和光催化降解有机污染物的研究, 在光催化分解水研究方面有一定的学科基础。申请者所在催化基础国家重点实验室在催化基础研究、光谱表征等方面有数十年之学术积累。这些研究工作和经验的积累为光催化还原  $\text{CO}_2$  的研究奠定了坚实的科学基础。

申请者所在团队已合成  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、S 取代 Zn 掺杂  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LaTaON}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$  等可见光催化剂并成功应用于光催化分解水制氢的研究中 (Chem. Commun., 2003, 2142; Chem. Commun., 2004, 2192; J. Catal., 2006, 322), 所取得的成果受到国内外同行的关注; 在光催化生物质重整制氢和光催化分解  $\text{H}_2\text{S}$  制氢中也取得了初步结果 (J. Catal. 2008, 225); 我组新近关于催化剂表面异相结的作用的研究受到美国 C&E News 的关注 (Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47:1)。目前, 我们已合成的氮氧化物催化剂包括:  $\text{TaON}$ 、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$ 、 $\text{Zn}_x\text{GeO}_x\text{N}$ 、 $\text{Zn}_x\text{GaO}_x\text{N}$  等, 通过优化制备条件, 极大提高了它们在水溶液中的放氧活性, 下一步我们将用其研究光催化还原  $\text{CO}_2$  的性能。

#### 资助金拟用计划及用途:

购买药品	2.5 万	用于化学试剂和小型实验仪器的购买
分析测试	1.5 万	用于样品的分析、表征等
书籍资料	0.2 万	用于购买书籍、资料费等
学术活动	0.5 万	用于国内学术活动
论文发表	0.3 万	用于论文评审及发表等
共五万元		