

# 上海市青少年创新实践工作站实验项目研究性论文

课题名称: SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合纳米光催化剂对于光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究

学生名称:周文哲 参与者: 姚雨浩

所在学校: 上海市南洋中学

学校所在区县: 徐汇区

联系电话: 18721688348; 18916490856

电子邮箱: [1356173371@qq.com](mailto:1356173371@qq.com)

工作站指导老师: 李贵生 职称: 教授

辅导员: 潘东来 职称: 硕士

学校教师: 刘枫老师

工作站名称: 上海师范大学化学实践工作站

实践点名称: 大境中学实践点

## 摘要

本文设计及实施了 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米光催化剂用于将 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸，对于二氧化碳的固定和转化具有重要的研究价值，通过光催化还原二氧化碳探究 ABO<sub>3</sub> 型的纳米光催化剂对于该反应的催化效果。

首先，将他人制得的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米光催化剂放置于阳极。用两个量筒分别量取然后向装置中的阳极和阴极分别加入 0.5mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 60ml，使用生料带封闭电解池溶液，通过预留的口向阴极鼓入 CO<sub>2</sub>，阳极鼓入 N<sub>2</sub>，时间持续十五分钟，然后开灯进行光催化，一小时后关灯，使用注射器取其中气体 20ml，放入仪器中分析其产生氢气的量，后送往专业部门进行其液体产物的分析。

关键词：光催化；SrTiO<sub>3</sub>；CO<sub>2</sub>；还原性能

中图分类号：0614.23+2

文献标识码：A

## Abstract

In this paper, we designed and carry out SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanometer photocatalysts to reduct CO<sub>2</sub> to methanoic acid. To slove the CO<sub>2</sub> problem required transforming CO<sub>2</sub> into other useful or non-toxic compounds. The photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> would benefit the environment and meet the need of continual development. Through reduction of CO<sub>2</sub> by photocatalysis, making a thorough inquiry about ABO<sub>3</sub> nanometer photocatalysts' catalytic effect.

Firstly, put the above-prepared SrTiO<sub>3</sub> composite nanometer photocatalysts into the anode. Then apply two graduated cylinders to measure out 0.5mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60ml and add them to the anode and cathode. Finally, use the polytetrafluoroethylene film to seal the electrolyzer. Inlet CO<sub>2</sub> into the cathode and N<sub>2</sub> into the anode through the obligate orificium continue for about 15 minutes. After that, turn on the light, conducting photocatalysis, which lasts a hour. Afterwards, turn off the light. Then use syringe take 20ml gases among the electrolyzer and put them into the instrument to analyze the amount of H<sub>2</sub> produced.

Keywords: photocatalysis; SrTiO<sub>3</sub>; CO<sub>2</sub>; reduction effect

Chinese library classification number: 0614.23+2 Document code:A

# 目录

## 1、 绪论

1.1、 研究背景

1.2、 研究目的和意义

1.3、 实验原理

## 2、 实验

2.1、 化学试剂

2.2、 实验设备

2.3、 实验装置

2.4、 反应过程

2.5、 实验报告

2.6、 光还原产物分析

## 3、 结论

3.1、  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合纳米光催化剂催化效果结论

3.2、 对照  $\text{TiO}_2$  纳米管的结论

## 附录

参考文献

致谢

原创性声明

查新报告

备注

# 1、 绪论

## 1.1 研究背景<sup>[1]</sup>

光催化还原 CO<sub>2</sub>的方法虽然已经被用来固定二氧化碳气体<sup>[2-4]</sup>,但是研究进展比较缓慢,主要是光催化剂的研究,包括独立的 TiO<sub>2</sub>体系、金属修饰 TiO<sub>2</sub>、含铁化合物、有机光敏化剂修饰 TiO<sub>2</sub>、II. VI族半导体催化剂(CdS、ZnS)、隧道结构光催化剂、有机物光催化剂、钙钛矿复合氧化物光催化剂、分子筛光催化剂以及生物酶催化剂等<sup>[5]</sup>。目前,从光催化剂的研究情况来看, TiO<sub>2</sub> 具有化学稳定性好、安全无毒、成本低等优点,在光催化领域得到广泛应用。其中包括纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>以及对 TiO<sub>2</sub>的改进<sup>[7-10]</sup>,赵志换等人<sup>[11]</sup>采用改进溶胶-凝胶法制备了 CoPc / TiO<sub>2</sub>光催化剂用来还原 CO<sub>2</sub>制备了甲酸、甲醇和甲醛等产物,主要产物甲酸的产量为 355.82。宋丽丽<sup>[12]</sup>利用钨来改性 TiO<sub>2</sub>制备的光催化剂还原 CO<sub>2</sub>制备甲醇。Congjun Wang 用光催化剂 CdSe / Pt / TiO<sub>2</sub>在大于 420 nm 的可见光条件下还原二氧化碳。在温室效应严重的当下众多学者参与研究了还原二氧化碳制成甲酸。国际上的众多学者尝试了众多的催化剂,却并没有研究出一套十分有实用价值的方案。

## 1.2 研究目的和意义<sup>[1]</sup>

随着全球经济快速发展,人口数量不断增加,使人类对煤、天然气、石油等一次不可再生化石能源的消耗呈上升趋势,随之而来的环境污染问题日益加重,因此,清洁环保型新能源的开发和排放废物的有效利用受到了高度重视,是走和谐社会可持续发展的必经之路。作

为取之不尽用之不竭的能源之一，太阳能是现代社会发展非常重要的清洁能源，是建设能源节约型，环境友好型社会必须利用和发展的部分。紫外光占太阳能总能量的 4~5%，可见光占到了 43%，接近太阳能总能量的一半，开发可见光区的响应是众多研究人员的共同目标。大气中的 CO<sub>2</sub> 主要来自工业燃料的燃烧，CO<sub>2</sub> 气体富集在大气中改变了气候变化。目前，CO<sub>2</sub> 排放量没有得到有效的控制，但是 CO<sub>2</sub> 可以作为碳资源用来生产碳化学品，这样不仅合理的利用资源，而且又解决了环境污染问题，具有十分重要的意义。二氧化碳气体的性质非常稳定，很难被活化，多年来，研究人员利用了光催化、电催化、多相加氢、生物法等对二氧化碳气体进行活化，取得了一定成果，合成了甲酸、乙酸、甲醇、甲烷、丙烯等有机化学品。因此，研究二氧化碳的固定和转化具有十分重要的意义。

同时温室效应的日渐严重也让我们清楚地认识到必须要对转化二氧化碳中的催化剂进行研究，这项技术的实用性也值得我们思考，所以我对催化剂其催化的效率进行研究。考虑到实验室的情况我选用了 ABO<sub>3</sub> 型催化剂中的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米光催化剂。

### 1.3 实验原理<sup>[1]</sup>

根据固体能带理论，原子外层的电子波函数交叠、能级分裂，因此形成了在能量上的准连续带，叫做能带，在能带中，电子按照从低到高的能量级填充，其中价带 (VB) 是充满电子的低能级带，导带 (CB) 是未填满电子的高能级带，禁带是介于价带和导带之间

的能量空隙，禁带宽度即带隙能  $E_g$  <sup>[13]</sup>。不同半导体的带隙能差别很大，只有光照的能量满足带隙激发的要求时，电子才能从价带跃迁到导带。由于半导体的价带和导带位置不同，半导体可以分为氧化型半导体、还原型半导体和氧化还原型半导体。；半导体受到光照后产生光生电子—空穴对，当半导体接受到大于或等于其带隙能的光照后，在半导体上可以发生多种反应和过程，包括①产生光生电子、空穴对；②电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ )在半导体的表面被俘获；③电子和空穴在体相和表面上的复合；④表面吸附物与半导体之间的电荷转移 <sup>[14]</sup>。因此，只有电子和空穴对在半导体表面上的反应速率大于其复合速率时，半导体的光催化反应过程可以顺利进行。图 1. 1 为半导体受激发的松弛过程 <sup>[13]</sup>。

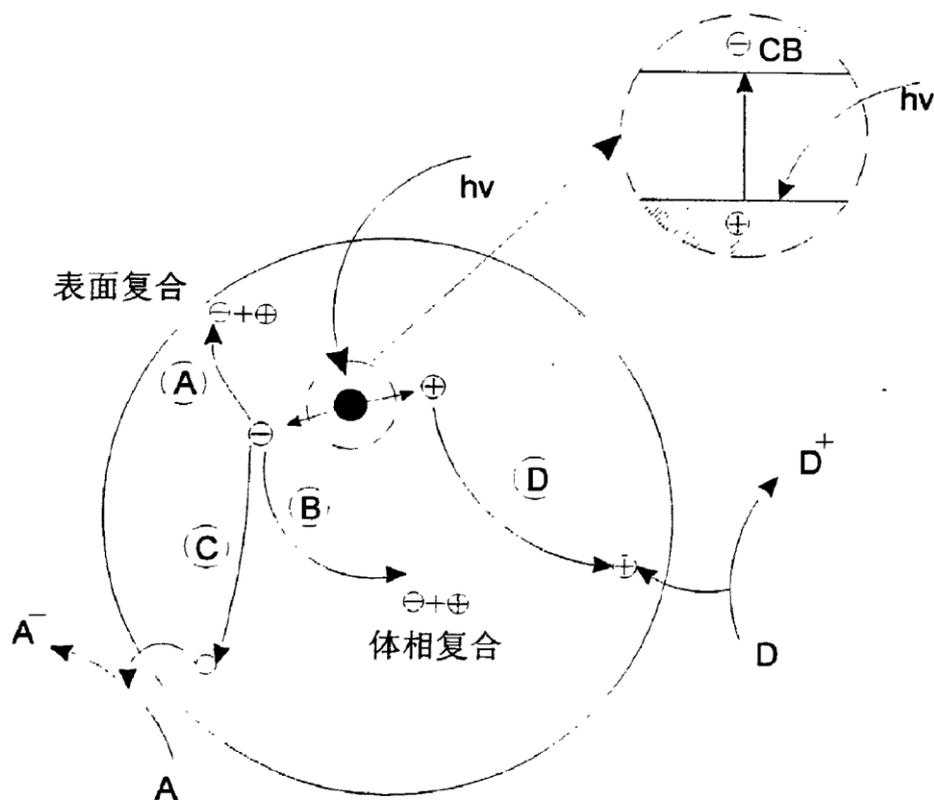


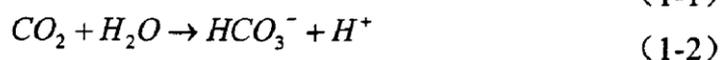
图 1-1 光生电子和空穴复合及光诱导氧化还原

光生电子和空穴的复合是光催化效率不高的主要原因，目前主要是通

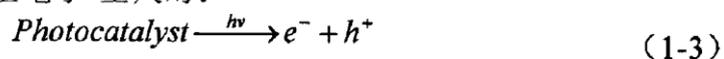
过负载贵金属形成电子阱的方法抑制电子和空穴的复合，及通过两种不同能级的半导体复合提高电子和空穴的分离机率。

该化学反应存在如下反应<sup>[15]</sup>

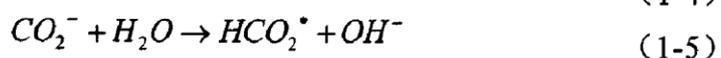
CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 发生水解反应：



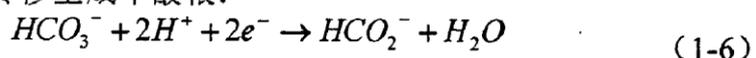
光催化剂受激发产生电子-空穴对：



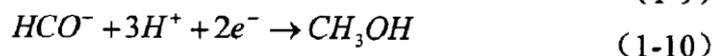
气态 CO<sub>2</sub> 接受电子：



电子向碳酸氢根转移生成甲酸根：



甲酸进一步到甲醛、甲醇：



光催化还原 CO<sub>2</sub> 的反应中，空穴具有强氧化性，电子具有强还原性。

## 2、实验

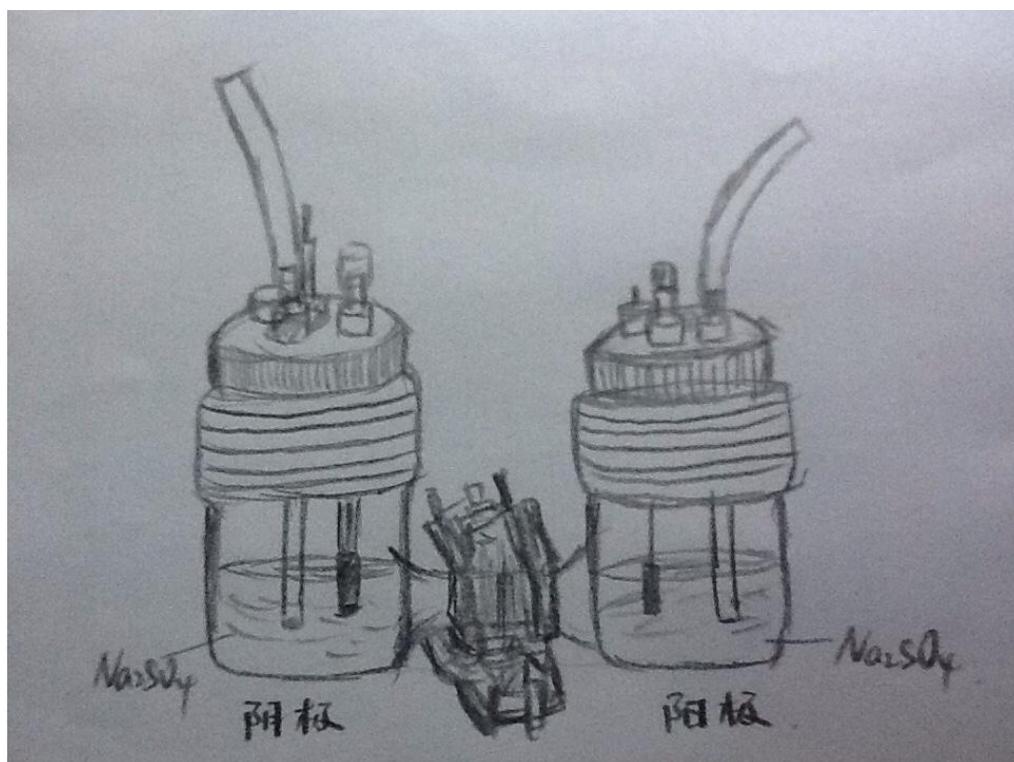
### 2.1、化学试剂

| 试剂名称    | 化学式                                  | 规格  | 厂家      |
|---------|--------------------------------------|-----|---------|
| 硫酸钠     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | 分析纯 | 国药有限公司  |
| 二氧化碳    | CO <sub>2</sub>                      | 分析纯 | 上海市成功气体 |
| 氮气      | N <sub>2</sub>                       | 分析纯 | 上海市成功气体 |
| 钛酸锶/氧化钛 | SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 分析纯 | 自行合成    |

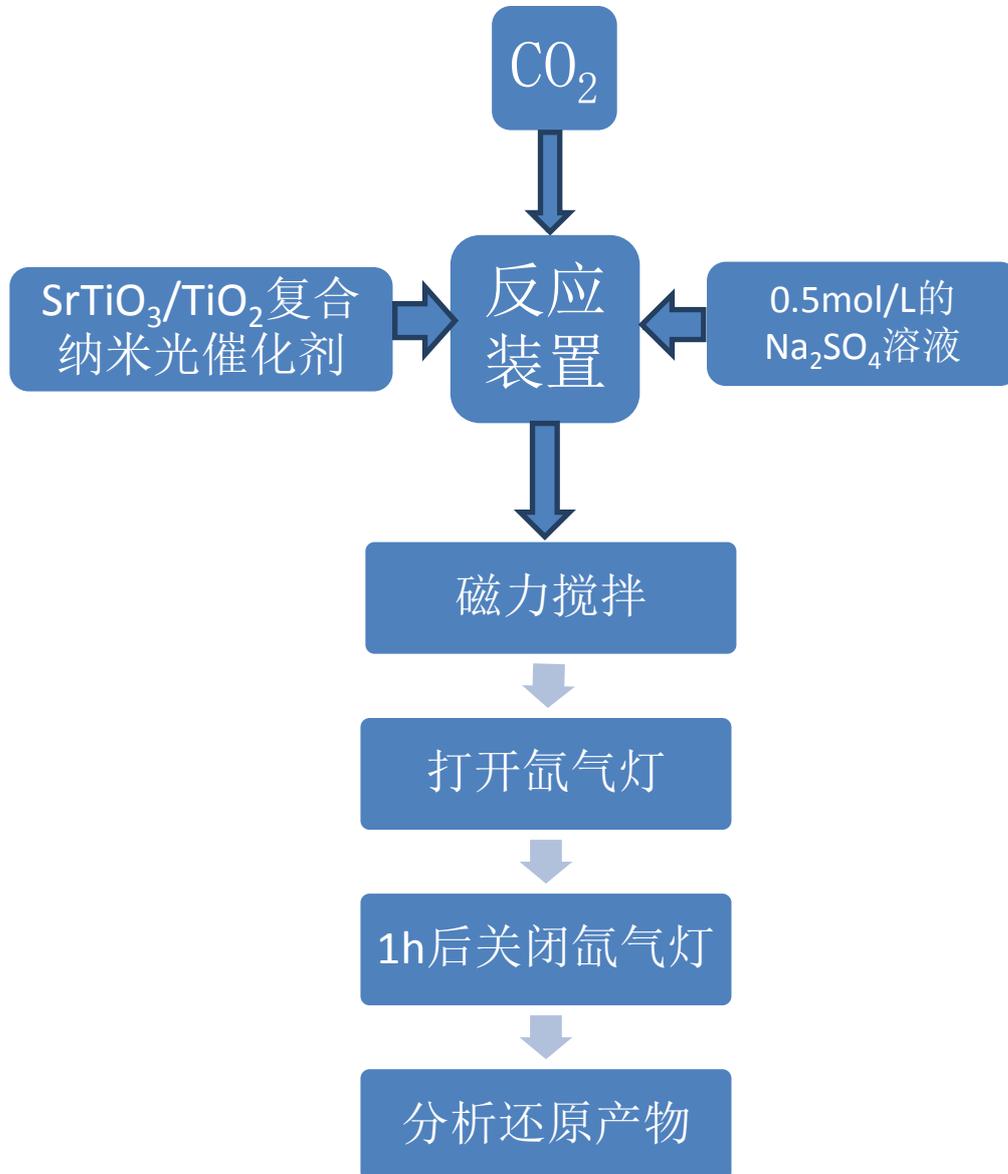
### 2.2、实验设备

| 实验仪器    | 型号 | 生产厂家 |
|---------|----|------|
| 磁力加热搅拌器 | /  | 伊卡   |
| 氙气大灯    | /  | 中交金源 |
| 色谱      | /  | 科创色谱 |

### 2.3、实验装置



## 2.4、反应过程



## 2.5、实验报告

实验开始时间 2017 年 5 月 21 日 9: 45

| 时间     | 实验步骤  | 实验结论      | 备注  |
|--------|---|-----------|---|
| 9:50   | 用两个量筒分别量取然后向装置中的阳极和阴极分别加入 0.5mol/L 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液 60ml | 准备电解池溶液   | $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米光催化剂做阳极 |
| 9:52   | 用生料带封闭电解池   | 密封实验装置    | 预留橡胶管留作鼓气用                                |
| 9:55   | 通过预留的口向阴极鼓入 $\text{CO}_2$ , 阳极鼓入 $\text{N}_2$ , 时间持续十五分钟              | 完全排出其中空气  | 实际实验时间长于 15 分钟                            |
| 10:27  | 打开氙气大灯并进行光催化, 持续 1h   | 开始光催化     |   |
| 11: 27 | 关闭氙气大灯  | 光催化过程结束   | 后续分析主要由专门机构和辅导老师负责。                       |
| 11.30  | 取 20ml 气体产物并进行分析  | 产生了较多量的氢气 | 比预期现象产量多                                  |

## 2.6、光还原产物分析

我们在实验室使用仪器分析了其以氢气为主的气体产物得到了实验图表，下图 1-2 为气体产物检验图表，我们将含有钛酸锶的纳米光催化剂与单纯的二氧化钛纳米管催化结果进行比较之后得出了如下结论，同等条件下加入  $\text{SrTiO}_3$  的光催化气体产物远远大于单纯的  $\text{TiO}_2$  纳米管。

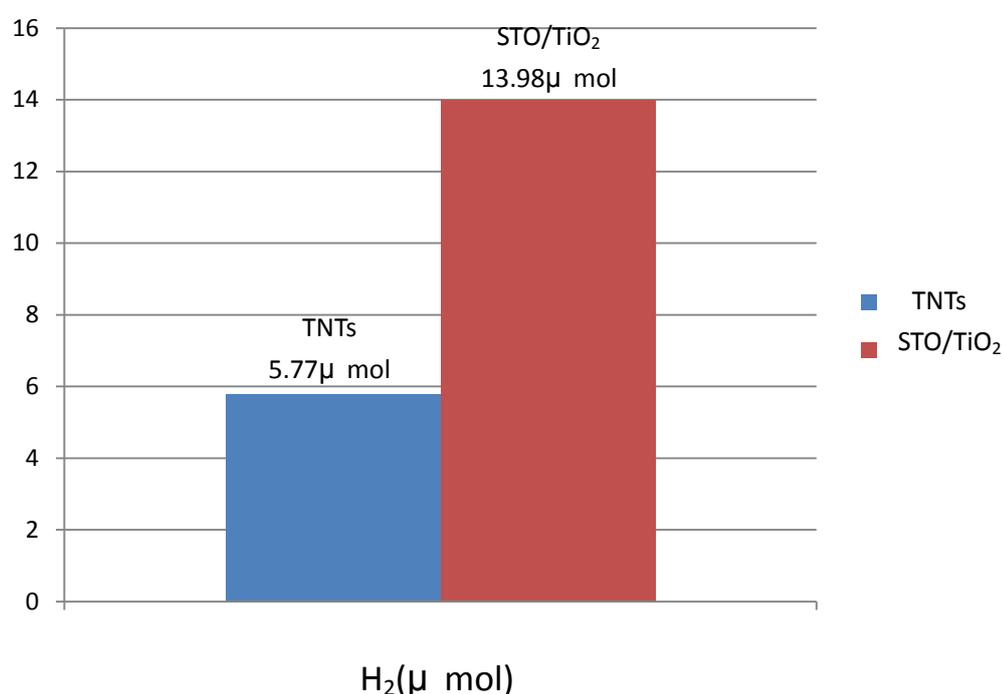


图 1-2 气体产物检验表

由于上海师范大学国际化学实验室及稀土实验室资源有限, 无法检测  $\text{CO}_2$  还原为甲酸的液体产物, 所以我们只能将液体产物送至专门机构进行检测, 检测结果如下, 图 1-3 为液体产物检测图表。注: 其他催化不完全的产物量较少, 所以没有在这里显示如甲醛一类的催化不完全产生的副产物。我们得出了如下结论在同等条件下, 加入  $\text{SrTiO}_3$  的光催化液体产物中的甲酸远远大于单纯的  $\text{TiO}_2$  纳米管, 且其

副产物也较少。该实验主要目的就是将  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{HCOOH}$ ，以达到循环利用碳资源的目的，可见加入了  $\text{ABO}_3$  型的催化剂效果较为显著。下图为图 1-4 的总表。

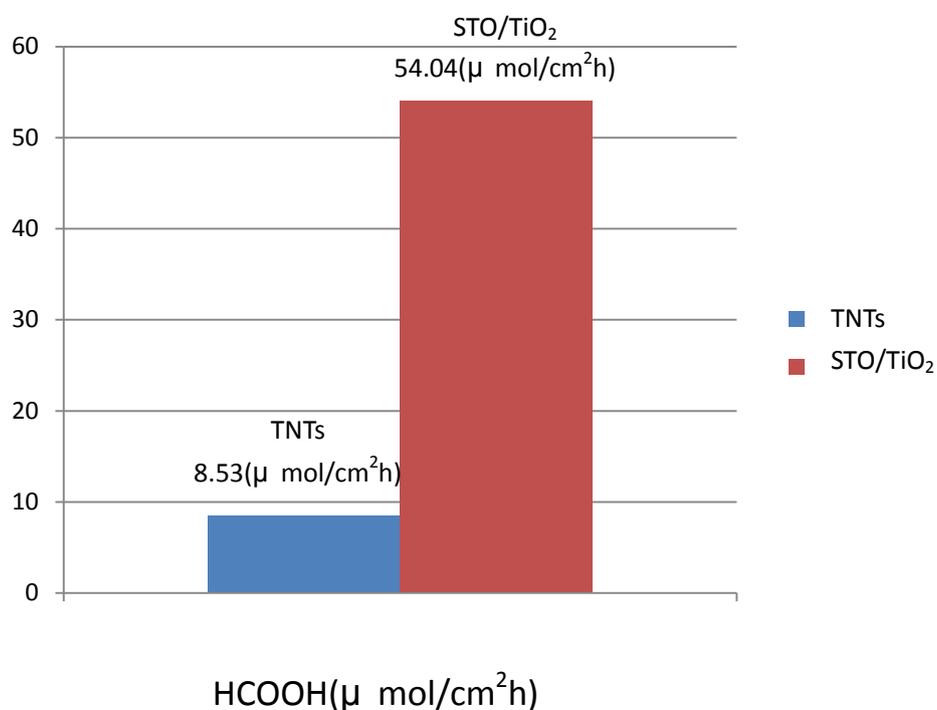


图 1-3 液体产物检验表

| Cata                 | $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}$ ) | $\text{HCOOH}$ ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{h}$ ) |
|----------------------|----------------------------------|--|
| TNT <sub>s</sub>     | 5.77                             | 8.53   |
| STO/TiO <sub>2</sub> | 13.98                            | 54.04  |

图 1-4 光催化还原二氧化碳总表

## 3、 结论

### 3.1、 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合纳米光催化剂催化效果结论

本文针对 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合纳米光催化剂催化效果进行了研究，同时，为了得出该实验的催化效果，我们与国际上现在较为领先的技术使用二氧化钛纳米管进行催化进行了对照，详见 3.2。

使用二氧化钛做负载体的原因是因为其目前在国际上的光催化还原二氧化碳的技术较为成熟，采取 ABO<sub>3</sub>钙钛矿型的半导体催化剂进行催化，查看其中的钛酸锶的催化效果，发现加入 SrTiO<sub>3</sub>后，催化效果比我们预期的要好许多，在一个小时使用中交金源的氙气大灯进行催化后，马上检验其气体产物，在 30s 后发现使用注射器注射的 20ml 气体中产生峰值，即为氢气。在其他条件同等的情况下，阳极使用 TNTs 和 STO/TiO<sub>2</sub>，阴极使用铜泡沫，进行光催化。

### 3.2、 对照 TiO<sub>2</sub>纳米管的结论

STO/TiO<sub>2</sub>光催化效果普遍好于 TNTs，产生的副产物极少，还原 CO<sub>2</sub>效率也更高，在控制在同等条件的情况下，STO/TiO<sub>2</sub>的氢气与甲酸产量远远大于 TNTs 的产量。

## 参考文献

- 【1】张风华.  $AB_2O_4/TiO_2$ 复合光催化剂的制备及其光催化还原 $CO_2$ 研究[D]. 黑龙江科技学院, 2011.1-9; 37; 44; 51
- 【2】F. Tihay, A. C. Roger, G. Pourroy, et al. Role of the Alloy and Spinel in the Catalytic Behavior of Fe—Co / Cobalt Magnetite Composites under CO and  $CO_2$  Hydrogenation[J]. Energy & Fuels, 2002, 16, 1271—1276.
- 【3】Jinichiro Nakano, Seetharaman Sridhar, Tyler Moss, et al. Crystallization of Synthetic Coal-Petcoke Slag Mixtures Simulating Those Encountered in Entrained Bed Slagging Gasifiers[J]. Energy Fuels, 2009, 23, 4723—4733.
- 【4】罗卓卿, 洪崇轩, 袁中新等. 利用 $TiO_2 / SO_4^{2-}$ 。光触媒催化还原 $CO_2$ 之参数影响与反应路径探讨[J]. 催化学报, 2007, 28(6): 528-534.
- 【5】刘少华, 范济民, 赵志换等. 新型光催化剂在二氧化碳还原中的应用[J]. 化学通报, 2006, 69: 84. 90.
- 【6】吴树新, 尹燕华, 马智等. 纳米二氧化钛光催化还原二氧化碳的研究[J]. 天然气化工, 2005, 30(5): 10—15.
- 【7】Jianguo Yu, Wenguang Wang, Bei Cheng, et al. Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous  $TiO_2$  Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment [J]. Phys.

Chem. C2009, 113, 6743–6750.

【8】 Jianguo Yu, Shengwei Liu, and Minghua Zhou, Enhanced Photocatalytic Activity of Hollow Anatase Microspheres by Sn<sup>4+</sup>Incorporation[J]. Phys. Chem. C 2008, 112, 2050–2057.

【9】 Yikui Du, and Joseph Rabani. The Measure of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Efficiency and the Comparison of Different Photocatalytic Titania[J]. Phys. Chem. B 2003, 107, 11970–11978.

【10】 尹晓红, 董虹志, 李会亮等. SrTiO<sub>3</sub>的合成及其光催化还原CO<sub>2</sub>的, 性能[J]. 化学研究与应用 2012, 24(7):1041–1045. DOI:10.3969/j.issn.1004-1656.2012.07.006.

【11】赵志换, 范济民, 刘少华等. 改进溶胶-凝胶法制备CoPc / TiO<sub>2</sub>及其光催化还原CO<sub>2</sub>反应的研究[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 238—243.

【12】宋丽丽. 钨改性TiO<sub>2</sub>光催化二氧化碳和水合成甲醇[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.

【13】刘春艳. 纳米光催化及光催化环境净化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 4. 7.

【14】蒋荣立, 刘永超, 陈文龙. 磁性纳米CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及光催化性能[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(4): 498—502.

【15】李煜光. 聚合物中纳米硫化物的制备及其光催化二氧化碳还原反应的性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2005.

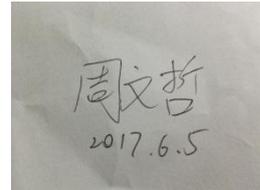
## 致谢

本论文在李贵生教授和潘东来硕士帮助下完成的，感谢潘东来硕士提供实验材料和其他一系列帮助，他一直对我们十分关怀，帮助我们解决了许多实验上的难题。也感谢上师大科创工作站大境中学实践点的史老师在我创作论文和开题期间给予我的帮助。感谢学校的刘枫老师为论文点评。老师们，你们辛苦了，谢谢你们

# 原创性声明

本人郑重声明：该论文内容为我自己创作，参与者姚雨浩进行核对文献等工作，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。

作者签名：

A photograph of a piece of paper with handwritten text. The text reads "周文哲" (Zhou Wenzhe) in large characters, and "2017.6.5" in smaller characters below it.

# 查新报告

该作品经由万方数据库查新,和我自行上网查询发现只有尹晓红

<sup>[10]</sup>使用银做负载体的论文有一定相似,数据库结论如下



论文相似性检测报告

## 论文相似性检测报告 (详细版)

报告编号: 12e662a5-7cc1-46c3-b343-a78901543e70

原文字数: 316

检测日期: 2017年06月05日

检测范围: 中国学术期刊数据库 (CSPD)、中国学位论文全文数据库 (CDB)、中国学术会议论文数据库 (CCPD)、中国学术网页数据库 (CSWD)

检测结果:

### 一、总体结论

总相似比: 0.00% (参考文献相似比: 0.00%, 排除参考文献相似比: 0.00%)

### 二、相似片段分布



注: 绿色区域为参考文献相似部分, 红色区域为其它论文相似部分。

### 三、相似论文作者

### 四、典型相似论文

### 五、相似论文片段

[查看全文报告请点击](#)

说明:

1. 总相似比 $\approx$ 送检论文与检测范围全部数据相似部分的字数/送检论文总字数
2. 参考文献相似比 $\approx$ 送检论文与其参考文献相似部分的字数/送检论文总字数
3. 排除参考文献相似比 $=$ 总相似比 $-$ 参考文献相似比
4. 剩余相似比 $\approx$ 总相似比 $-$ 典型片段总相似比

5. 本报告为检测系统算法自动生成, 仅供参考

## 备注

本人系一名高中生,所以如果论文的一些方面有一些错误没有检查出来,请不要在意。

引用: 周文哲. SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合纳米光催化剂对于光催化还原CO<sub>2</sub>的研究[Z]. 上海市青少年创新实践工作站, 上海市南洋中学. 2017.