

文章编号: 1001-3555(2013)01-0070-06

层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究

贺学智, 李炳杰, 吴志坚, 陈 威, 袁 坚*, 上官文峰

(上海交通大学 机械与动力学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 用共沉淀法制备了不同 M^{2+}/M^{3+} 的层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs, 利用粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)以及热重分析仪(TG-DSC)等测试方法表征了所制备样品的结构、形貌以及相关物性. 在自行设计的催化反应系统中于室温和常压下测试了催化剂光催化还原 $CO_2(g) + H_2O(g)$ 的活性. 结果表明所制备的 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品均可光催化还原 $CO_2(g) + H_2O(g)$, 实验中测得的催化反应产物主要是 CO 和 CH_4 . LDHs 结构中 Cu^{2+} 对 Zn^{2+} 的取代导致催化剂吸收边红移, 并显著提高催化反应产率.

关键词: 二氧化碳; 光催化; LDHs; 甲烷

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

CO_2 的减排、捕集、存储和转化是世界范围内能源与环境问题相关的研究热点之一, 然而, 采用传统方法转化 CO_2 需要较为苛刻的热催化反应条件, 过高的能耗往往使得真正完成转化的 CO_2 低于反应过程中排放的 CO_2 . 因此, 寻找合适的技术途径以减少成本、提高效率是完成 CO_2 转化的关键所在^[1-2]. 模拟自然界光合作用的太阳能异相光催化反应, 是在室温和常压条件下借助于光催化剂的作用将 CO_2 和 H_2O 转化为碳氢化合物(甲醇、甲烷、二甲醚等), 同时将太阳能储存成化学能. 自半导体光催化效应被发现以来, 更多的研究兴趣集中于半导体光催化分解水制氢和光催化氧化去除污染物的研究. 1979 年 Inoue 等人报道了用 TiO_2 光催化还原 CO_2 ^[3], 此后, 传统的半导体材料 CdS ^[4]、 ZnO ^[5]、 WO_3 ^[6-7]、分子筛^[8]以及钙钛矿型复合氧化物等被用于光催化二氧化碳氢化还原的研究^[8-10]. 但是, 由于二氧化碳光催化反应产物途径复杂, 副反应多, 其光催化产物的选择性和催化转化效率都成为瓶颈问题, 因此, 新型催化剂的设计与制备以及相关光催化反应机理的解明是目前该领域研究的主要方向.

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类具有层状结构的复合金属氢氧化物, 层板由二价和三价及以

上金属阳离子构成, 层间具有可交换的阴离子, 通式为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. 结构中的 M^{2+} 与 M^{3+} 或高价金属阳离子可灵活组合, 常见的二价金属离子有 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , 常见的高价金属离子有 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} 等, 而层间阴离子可以是 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- 、 NO_3^- 、 OH^- 等无机阴离子及部分有机阴离子. LDHs 是典型的碱性催化剂, 在环境催化中常常被用作吸附剂、催化剂载体^[11]以及最近被用于光解水产氧^[12]和光催化分解水中污染物去除^[13]的研究. 值得关注的是, LDHs 的半导体特性以及层间对 H_2O 和 CO_3^{2-} 的容纳能力使其有可能成为良好的二氧化碳光催化还原催化剂. 同时, LDHs 层间的可修饰性也为该类材料的改性提供了更多的空间.

我们用共沉淀法成功制备了不同元素组成的催化剂样品 Zn/Al-LDHs 与 Zn(Cu)/Al-LDHs, 并且在常温常压下, 将其用于 $CO_2(g) + H_2O(g)$ 光催化反应.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备: 将浓度为 1.0 mol/L

收稿日期: 2012-12-25; 修回日期: 2013-01-05.

基金项目: 国家自然科学基金(51072116).

作者简介: 贺学智, 男, 硕士研究生, 从事光催化还原 CO_2 的研究.

* 通讯联系人, E-mail: janyuan@sjtu.edu.cn.

的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 10 mL 与 1.0 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 5 mL 混合均匀，用分液漏斗滴加到 200 mL 浓度为 0.0375 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液中，滴加过程中用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值，滴加结束后 pH 值大约为 8，继续搅拌 2 h 后移至三口烧瓶，于 80 °C 油浴中动态回流加热 22 h. 之后用去离子水洗涤抽滤，60 °C 烘干，研磨，得到 Zn/Al 摩尔比为 2 : 1 的样品 Zn/Al-LDHs. 同样地，可制备 Zn/Al 摩尔比分别为 3 : 1 和 4 : 1 的样品. 类似地，将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按一定比例混合后滴加至 Na_2CO_3 溶液中，可制备出按照 Zn : Cu : Al 的摩尔比分别为 1 : 1 : 1、1.5 : 1.5 : 1 和 2 : 2 : 1 的 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品.

催化剂负载 Pt: 将 0.352 g 按上述方法制备的 Zn(Cu)/Al-LDHs 粉末加入到 100 mL 去离子水中，搅拌一定时间后加入 1.76 mg/mL 的 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液 1 mL，以及 0.2 mol/L 的 Na_2S 与 0.3 mol/L 的 Na_2SO_3 混合溶液 2 mL，再搅拌 30 min 后将其移至紫外灯下边搅拌边光照 5 h，之后用去离子水洗涤抽滤，60 °C 烘干并研磨.

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用日本 Rigaku D/max 2200/PC 型 X 射线衍射仪测定，测试条件为 Cu-K α 辐射，管压 40 kV，管流 20 mA，扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ ，扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ ；样品形貌采用 Siron200 扫描电镜进行观察；紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 采用日本岛津的 UV-2450 型紫外可见分光光度计测定，将 BaSO_4 作为参比标准白板，利用 Kubelka-Munk 方法把实验测得的漫反射率 (Reflectance) 转化为吸光率 (Absorbance)，进而得到紫外-可见漫反射光谱；样品的 TG-DSC 分析采用德国

NETZSCH 公司生产的热分析仪器，测试时连续通入 50 mL/min 的氩气，测试温度范围为 50 ~ 625 °C，升温速率为 10 °C/min.

1.3 CO₂ 光催化还原反应

样品的光催化转化 CO_2 反应在自制的石英反应器及在线检测系统上进行^[14]. 将 0.1 g 催化剂平铺于石英反应器中，含 5% CO_2 的 $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ 的混合气依次通过质量流量计、水汽发生器和反应器后进入色谱. 反应前先以较大的流量吹扫排空系统，待其中的空气全部排尽后，将流量调至 2.5 mL/min，稳定一段时间后，开启光源，以紫外为主的全波段光线经石英窗口照射到催化剂表面. 光源为 300W 氙灯 (北京泊菲莱科技有限公司 PLS-SXE300UV). 反应后的混合气由上海华爱色谱公司生产的 GC-9560 型气相色谱分析仪 (FID 检测器和 TCD 检测器) 进行在线定量分析. 实验中仅以水蒸汽为反应气做对照实验时，以与 CO_2 相同流量的 Ar 气作为载气进入水汽发生器提供反应所需要的水汽进入反应器.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

所制备样品的 X 射线衍射分析如图 1，可观察到 LDHs 由 (003)、(006)、(009)、(018) 等晶面衍射出现的典型的层状结构特征衍射峰， $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 摩尔比相同时，Zn/Al-LDHs 的结晶度明显要好于 Zn(Cu)/Al-LDHs，元素组成相同时，Zn/Al-LDHs 和 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品的结晶度均都随着 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 比例的增加而减弱。 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 摩尔比的增加，导致层板带电量的增加，从而会削弱层板内键的稳定性，并进一步改变层板与层间阴离子的相互作用.

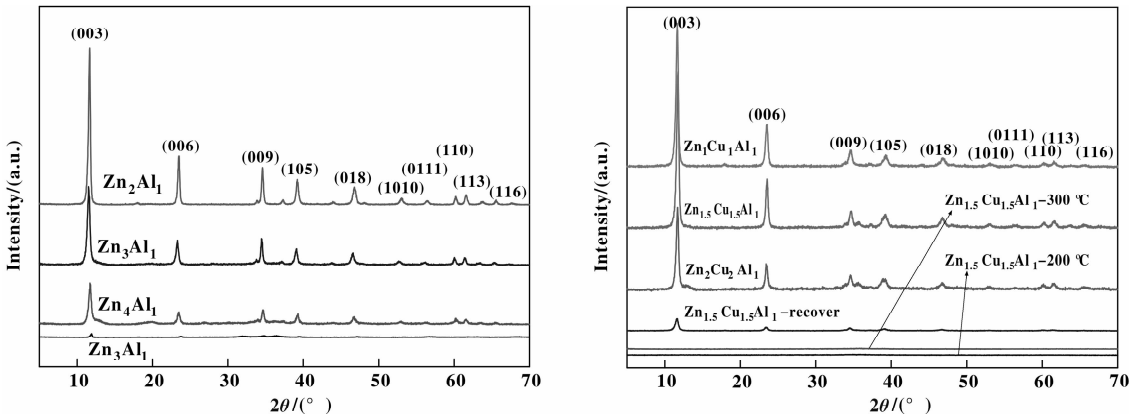


图 1 Zn/Al-LDHs 和 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品的 XRD 衍射图
Fig.1 The XRD patterns of Zn/Al-LDHs 和 Zn(Cu)/Al-LDHs samples

表 1 不同 M^{2+}/M^{3+} 摩尔比的 Zn/Al -LDHs 和 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 样品的 XRD 数据分析
Table 1 XRD date analysis of Zn/Al -LDHs and $Zn(Cu)/Al$ -LDHs samples with different M^{2+}/M^{3+} mole ratios

Parameter/nm	Zn_2Al_1	Zn_3Al_1	Zn_4Al_1	$Zn_1Cu_1Al_1$	$Zn_{1.5}Cu_{1.5}Al_1$	$Zn_2Cu_2Al_1$
d_{003}	0.757	0.767	0.754	0.758	0.751	0.755
d_{006}	0.378	0.381	0.378	0.377	0.377	0.379
d_{110}	0.154	0.154	0.154	0.154	0.153	0.154
¹ Lattice Parameter a	0.308	0.308	0.308	0.308	0.306	0.308
² Lattice Parameter c	2.270	2.294	2.265	2.268	2.258	2.270
² Lattice Parameter c'	0.757	0.765	0.755	0.756	0.753	0.757
³ the interlayer thickness	0.277	0.285	0.275	0.276	0.273	0.277
⁴ crystallite size in c direction	26.85	21.84	20.38	22.06	23.5	22.15
003/006 peak height ratio	3.25	3.21	3.56	3.40	3.22	3.14

1. $a=2d_{110}$;
2. c =average value calculated from (003) and (006) reflections and $c=3c'$;
3. Value calculated using the equation; the interlayer thickness $= (c'$ -brucite-like sheet thickness) ;
4. Value calculated from the values of (003) and (006) diffraction peaks using the Scherrer equation.

同时, M^{2+}/M^{3+} 摩尔比较高时, 有可能形成结晶度较差的新相 ZnO 、 CuO 或 $ZnAl_2O_4$. 表 1 列出了由 XRD 数据计算所得的晶胞参数和晶粒大小^[15].

通常, LDHs 的层状结构具有热处理可逆性. 图 1 中对 LDHs 样品进行热处理以及在碳酸钠水溶液中再生后的 XRD 衍射分析表明, 由于层间吸附水以及层间阴离子的脱除, 200 ℃ 以上热处理即会造成 LDHs 层状结构的塌陷破坏, 经碳酸钠水溶液中浸泡可获得 LDHs 的结构再生, 但衍射峰微弱, 结构恢复并不完全.

样品的 UV-vis 漫反射吸收光谱如图 2. 所制备的样品均呈现半导体吸收特性, 不同 Zn^{2+}/Al^{3+} 摩尔比的 Zn/Al -LDHs 的吸收光谱基本重合, 吸收边位于 275 nm 附近, 相应的半导体带隙约为 4.5 eV, Cu^{2+} 取代后的 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 吸收边位于 300 nm 附近. 可见, Cu^{2+} 的取代有利于 Zn/Al -LDHs 的吸收边向可见光方向偏移. 随着 Cu^{2+} 取代摩尔比的增加, 肉眼观察 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 样品的颜色由浅蓝色向深灰色转变, 对照 XRD 结果, 这可能是由于 Cu^{2+}/Zn^{2+} 摩尔比增加后, LDHs 结晶度下降, 有部分结晶不完全的 CuO 产生.

图 3 为 Zn/Al -LDHs 和 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 的 TG-DSC 曲线如图, 图中 50 ~ 200 ℃ 左右范围内的失重主要是由 LDHs 表面吸附水和层间水的脱除引起, 对应于 DSC 曲线上相应温度区间内较大的吸热

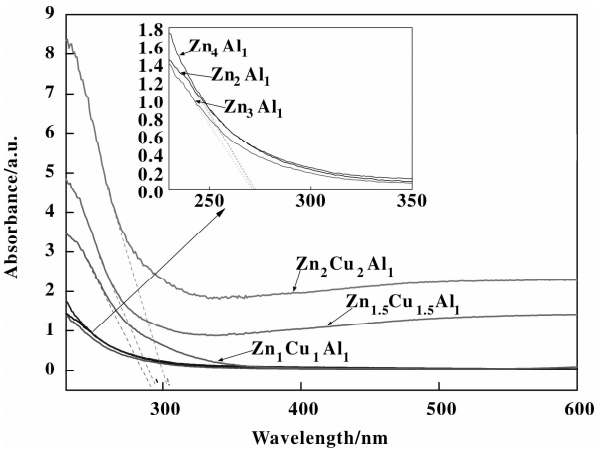


图 2 Zn/Al -LDHs 和 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 样品的 UV-Vis 图
Fig. 2 UV-Vis absorbance spectra of Zn/Al -LDHs and $Zn(Cu)/Al$ -LDHs samples

峰, 在 200 ~ 300 ℃ 之间的失重源于层间 CO_3^{2-} 和层板羟基的聚合脱水, 300 ~ 500 ℃ 阶段的失重则与残留的 NO_3^- 离子的分解和脱除有关, 大于 500 ℃ 以后的失重应归因于晶型转变成结晶不完全的 ZnO 、 CuO 和 $ZnAl_2O_4$ 等, 对应于 DSC 曲线上的放热效应. Zn/Al -LDHs 和 $Zn(Cu)/Al$ -LDHs 的失重率都与组成中 M^{2+}/M^{3+} 摩尔比有明显的对应关系, 对比 XRD 可以发现, M^{2+}/M^{3+} 越小, LDHs 的结晶度越高, 相应层间水、层间 CO_3^{2-} 和层板羟基的含量越多, 失重率也越高.

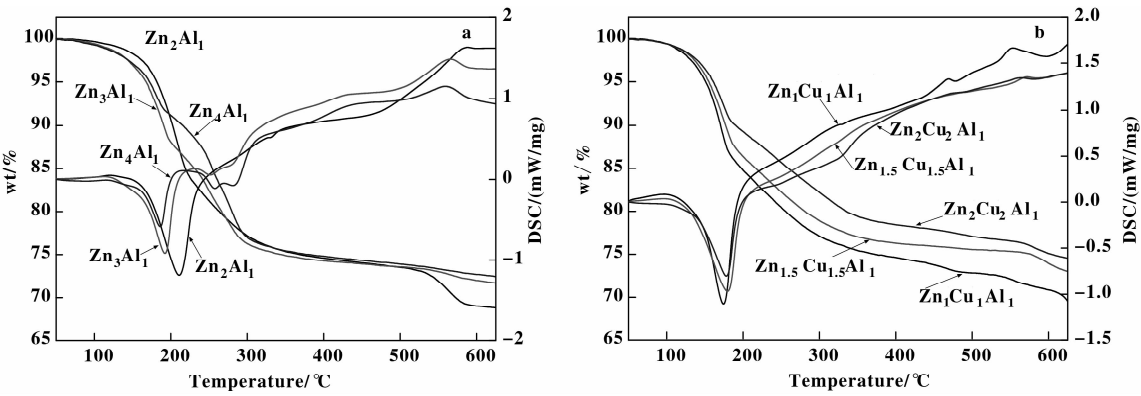


图 3 Zn/Al-LDHs 和 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品的 TG-DSC 图
Fig. 3 TG-DSC analysis of Zn/Al-LDHs and Zn(Cu)/Al-LDHs samples

所有 LDHs 样品在各种条件下光催化还原 CO_2 反应产物见图 4. 空白实验表明, 暗反应条件下检测不到反应产物, 而在有光照的条件下, 几乎所有的样品均表现出光催化活性, 气相色谱测得的主要产物为 CO 和 CH_4 . 甚至在没有 CO_2 或 H_2O 作为反应气存在的条件下依然可以检测到产物 CO 和 CH_4 , 这是由于 LDHs 层间固有的吸附水和 CO_3^{2-} 参与了光催化反应. 通入 CO_2 和水蒸气后, CH_4 产量较未通入时明显提高, 而 CO 产量较未通入时降低. 由于 H_2O 是此二氧化碳催化反应中唯一的氢源, 上述现象表明: 反应气中足够的水蒸气有利于产物 CH_4 的选择性生成.

图 4 中, $\text{Zn}(\text{Cu})/\text{Al-LDHs}$ 较之 $\text{Zn}/\text{Al-LDHs}$ 具有明显高的 CH_4 和 CO 产率, 即 Cu^{2+} 对 Zn^{2+} 的取代显著提高了样品的光催化活性. 通常, Cu 的多价态使其成为催化反应中常见的活性位, 通过对 CO_2 的吸附解离作用催化二氧化碳的氢化反应, 在光催化条件下光生电子在 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 氧化还原电对间的转

移则有利于光生载流子的复合, 因此, 在 $\text{Zn}(\text{Cu})/\text{Al-LDHs}$ 中, 也可能同时存在 CO_2 的热催化和光催化效应两种效应, 结合 $\text{Zn}(\text{Cu})/\text{Al-LDHs}$ 样品较好的 UV-Vis 吸收特性, 导致其催化活性的显著提高.

为进一步了解反应中可能的反应途径, 实验中对 $\text{Zn}/\text{Al}(3:1)\text{-LDHs}$ 样品进行 Pt 负载后测试其光催化分解水反应活性, 结果示于图 5. 负载 0.5% Pt 的 $\text{Zn}/\text{Al}(3:1)\text{-LDHs}$ 经 $\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液处理, 具有明显的产氢活性, 由于 LDHs 具有层间阴离子的可交换性, 阴离子 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 可能进入 LDHs 层间, 并作为牺牲剂捕获空穴, 从而促进电子空穴的分离, 促进 H_2 的产生, Pt 在 LDHs 表面的负载则提供了产氢活性位. 据此说明 $\text{Zn}/\text{Al-LDHs}$ 的导电电位能够满足水的还原. 实验中的产氢量在反应进行 2 小时后有明显下降, 表明催化剂失活, 此处催化剂失活的原因有可能是 LDHs 层间 CO_3^{2-} 的还原产生的 CO 导致 Pt 中毒, 也可能是 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 的消耗引起.

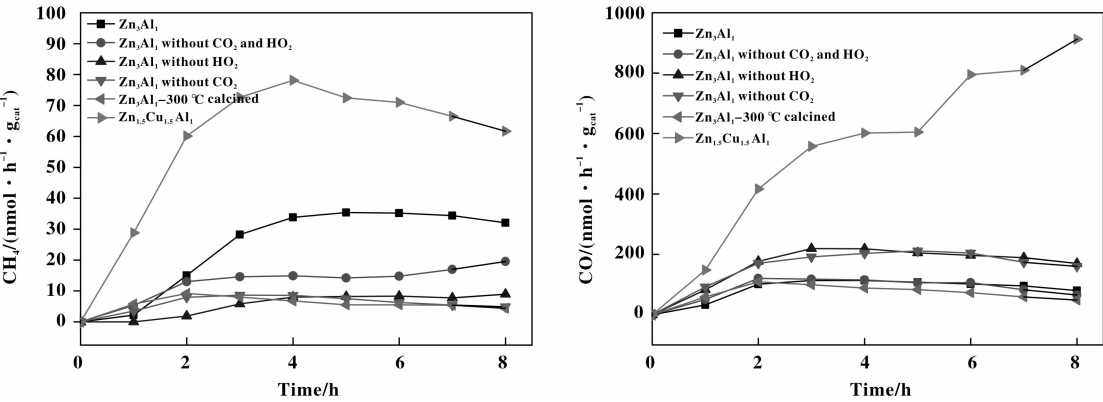


图 4 Zn/Al-LDHs 和 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品在不同反应条件下的 CO 和 CH_4 产率
Fig. 4 Yields of CO and CH_4 under different reaction conditions for $\text{Zn}/\text{Al-LDHs}$ and $\text{Zn}(\text{Cu})/\text{Al-LDHs}$

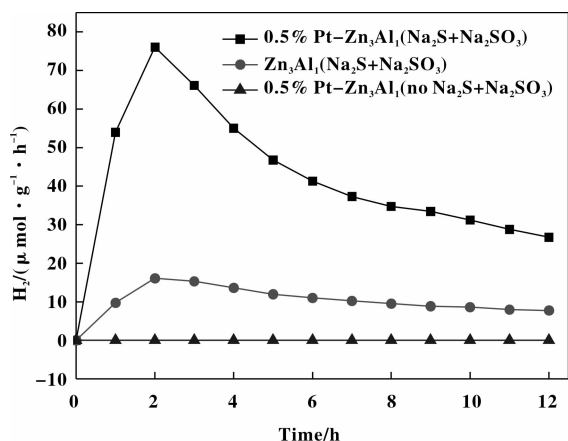


图5 Pt负载 Zn/Al-LDHs 催化剂的光解水产氢活性

Fig. 5 H₂ production on the Zn/Al-LDHs catalyst loaded with Pt

2.2 讨论

由上述实验结果可确认 Zn(Cu)/Al-LDHs 催化剂可以通过光催化还原 CO₂(g) + H₂O(g) 生成 CO 和 CH₄, 催化反应活性和产物的选择性与样品组成直接相关, 但尚难据此判断催化反应途径和反应机理. 从氧化还原电位推测, CO₂ 还原获得 CO 或氢化获得 CH₄ 可能的反应途径为:

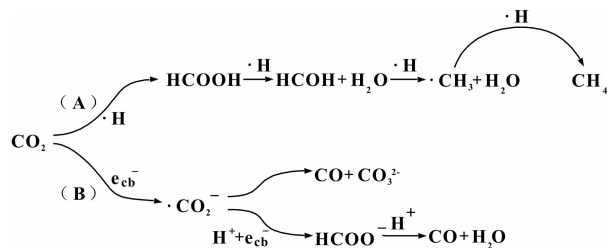
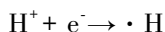
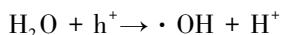


图6 CO₂ 光催化转化为 CO 和 CH₄ 的可能途径

Fig. 6 The possible pathways for photocatalytic conversion of CO₂ to CO and CH₄

在光辐照条件下, 上述反应途径中的电子 e_{cb} 可来源于半导体光生载流子, H⁺ 来源于 H₂O 的光催化分解过程, 如下式:



可能存在的竞争反应为 $\text{H} \cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$.

LDHs 表面和层间吸附的 H₂O 分子与光生空穴 (h⁺) 结合产生 ·OH 和 H⁺, 为后续反应提供 H⁺ 源. 随后 H⁺ 和光生电子 e⁻ 结合形成 ·H, 与此同时, 光生电子与 CO₂ 结合生成 ·CO₂⁻, ·CO₂⁻ 为可以改变 CO₂ 电子亲和性的亚稳态物质^[16], 它与 ·H 被认

为是光催化还原 CO₂ 和 H₂O 反应过程中最重要的两种中间态物质^[1], 它们相互反应生成 CO. ·CO₂⁻ 也可通过继续加氢还原, 经生成 HCOO⁻ 后获得 CO 和 H₂O. 由上述反应途径可知, CO₂ 转变为 CO 需要 2 个 H⁺ 和 2 个 e⁻, 而将 CO₂ 转化为 CH₄ 则需要 8 个 H⁺ 和 8 个 e⁻, 且要经过多步转变, 因此相比 CH₄, CO 更容易生成, 这与实验当中 CO 的产率要大于 CH₄ 的产率相符. 且 CH₄ 的获得依赖于反应中间产物 ·H, 因此, 通过光催化分解水获得 ·H 是整个 CO₂ 催化反应的制约因素, 同时, 有效地消耗空穴, 抑制逆反应的发生也是关键.

对于层状结构的 LDHs 来说, 上述催化反应在催化剂上反应活性位的确认和建立, 是进一步提高其催化活性的关键, 通过窄带隙半导体复合层间修饰, 有望获得较高转化效率的催化材料, 相关的研究正在进行中.

3 结论

采用共沉淀法制备的 Zn(Cu)/Al-LDHs 为典型的层状结构半导体材料, 所制备的所有 Zn(Cu)/Al-LDHs 样品均可光催化还原二氧化碳和水, 实验中测得的反应产物主要是 CO 和 CH₄. Zn(Cu)/Al-LDHs 的结晶度随着元素摩尔比 M²⁺/M³⁺ 的 (M²⁺ = Zn, Cu; M³⁺ = Al) 增大而下降, Cu²⁺ 对 Zn²⁺ 的取代可以提高 LDHs 的光谱吸收范围而不会引起结构的变化, 导致催化剂吸收边红移, 并显著提高催化反应产率.

参考文献:

- [1] Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. [J]. *Catalysis Today*, 2009, **148**(3/4): 191-205.
- [2] Ma J, Sun N N, Zhang X L, et al. A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*, 2009, **148**(3/4): 221-231.
- [3] Inoue T F, Fujishima A, Konishi S, Honda K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [J]. *Nature*, 1979, **277**(5698): 637-638.
- [4] Fujiwara H, Hosokawa H, Murakoshi K, et al. Effect of surface structures on photocatalytic CO₂ reduction using quantized CdS nanocrystallites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**(41): 8270-8278.
- [5] Xi G C, Ouyang S X, Ye J H. General synthesis of hy-

- brid TiO₂ mesoporous " french fries " toward improved photocatalytic conversion of CO₂ into hydrocarbon fuel: a case of TiO₂/ZnO [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2011, **17**(33): 9057–9061.
- [6] Varghese O K, Paulose M, LaTempa T J, *et al.* High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(2): 731–737.
- [7] Li Y, Wang W N, Zhan Z L, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **100**(1/2): 386–392.
- [8] Anpo M, Yamashita H, Ikeue K, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1998, **44**(1/4): 327–332.
- [9] Yamashita H, Fujii Y, Ichihashi Y, *et al.* Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves[J]. *Catalysis Today*, 1998, **45**(1/4): 221–227.
- [10] Wu C P, Zhou Y, Zou Z G. Research progress in photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(10): 1565–1572.
- [11] Yu J B, Jiang Z, Zhu L, *et al.* Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(9): 4291–4300.
- [12] Silva C G, Bouizi Y, Fornes V, *et al.* Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(38): 13833–13839.
- [13] Kun R, Balazs M, Dekany I. Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc-aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **265**(1/3): 155–162.
- [14] Zhang Chuan-zhao (张传照), Chen Wei (陈威), Li Cao-long (李曹龙), *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt(Cu)-CdS/titanenatube (Pt(Cu)-CdS/钛酸纳米管光催化转化 CO₂ 和 H₂O 的研究) [J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2011, **25**(6): 563–568.
- [15] Ahmed A A A, Talib Z A, bin Hussein M Z, *et al.* Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **191**: 271–278.
- [16] Ma R Z, Bando Y, Sasaki T. Nanotubes of lepidocrocite titanates [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **380**(5/6): 577–582.

The Preparation of Layered Double Metals Hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHs and the Photocatalytic Reduction of CO₂

HE Xue-zhi, LI Bing-jie, WU Zhi-jian, CHEN Wei, YUAN Jian*, SHANGGUAN Wen-feng
(Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China)

Abstract: Layered Double Metals Hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHs with different ratio of M²⁺/M³⁺ (M²⁺ = Zn, Cu; M³⁺ = Al) were prepared by co-precipitation method. The structure, morphology and relevant properties were characterized by powder X-Ray diffraction, SEM, UV-Vis DRS and TG-DSC. Then photocatalytic reaction of hydrogenation of CO₂ with H₂O vapor was conducted at room temperature and atmospheric pressure on self-designed reaction system. The results showed that all the catalysts were active for photoreduction of CO₂ with H₂O, and the main products were CO and CH₄. The substitution of Zn²⁺ with Cu²⁺ can improve the productivity obviously.

Key words: CO₂; photocatalytic; LDHs; CH₄