

热助光催化 CO₂ 还原研究进展与展望

赵江婷,熊 卓,赵永椿,张军营

(华中科技大学 能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:光热催化是一种极具前途的 CO₂ 还原策略,可利用太阳光谱的广泛吸收来激发热化学和光化学过程的结合,从而协同推动催化反应的进行,使 CO₂ 在较为温和的条件下实现高效转换。作为光热催化的一种,在光催化中引入热能,可提高太阳光利用率,促进载流子的激发和分离,加快反应分子扩散,提升反升性能。对当前光热催化 CO₂ 还原的概念和原理进行分类,并对热助光催化还原 CO₂ 反应的研究现状进行总结。基于反应产物的差异,介绍热助光催化反应的催化剂选择、反应条件和反应机理,同时介绍了该类反应试验过程中关键的局部测温技术,最后对热助光催化 CO₂ 还原技术的发展进行了展望,未来的研究重点应是提升 CO₂ 转化率和产物选择性,同时利用先进的原位表征技术和理论计算对反应机理进行探究。

关键词:热助光催化;CO₂ 还原;协同

中图分类号:TQ53;TK114

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)02-0132-07

Progress and prospect of thermal assisted photocatalytic CO₂ reduction

ZHAO Jiangting, XIONG Zhuo, ZHAO Yongchun, ZHANG Junying

(State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Photothermal catalysis is a promising strategy for CO₂ reduction, which can use the broad absorption of solar spectrum to stimulate the combination of thermochemical and photochemical processes, so as to promote the catalytic reaction and realize the efficient conversion of CO₂ under mild conditions. As a kind of photothermal catalysis, the introduction of heat energy into photocatalysis can improve the utilization of sunlight, promote the excitation and separation of carriers, and accelerate the diffusion of reaction molecules, and improve the reverse lift performance. In this paper, the concept and principle of photocatalytic CO₂ reduction were classified, and the research status of thermally assisted photocatalytic reduction of CO₂ was summarized. Based on the difference of reaction products, the selection of catalyst, reaction conditions and reaction mechanism of thermally assisted photocatalytic reaction were introduced. In addition, the key technology of local temperature measurement in photothermal reaction experiment was also introduced. Finally, the development of photocatalytic CO₂ reduction technology was prospected. The focus of future research should improve CO₂ conversion and product selectivity, and explore the reaction mechanism by using advanced in-situ characterization technology and theoretical calculation.

Key words: photothermal catalysis; CO₂ reduction; synergy

0 引 言

随着社会工业化程度和人类生活水平的显著提升,能源消费在过去几十年迅速增长。一次能源中化石燃料约占 85%,化石燃料的过量燃烧伴随着 CO₂、CH₄、N₂O 和臭氧的大量排放,1958—2019 年,

大气 CO₂ 浓度从 315×10^{-6} 增至 414.7×10^{-6} ,是造成温室效应的主要原因^[1-6]。

在控制 CO₂ 排放策略中,将 CO₂ 还原合成可再生燃料是具有发展前景的研究方向^[7]。根据能量输入,CO₂ 还原可分为热催化反应、电催化反应和光催化反应,其中电催化的反应势垒高、反应动力学缓

收稿日期:2020-10-09;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS20100904

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51706082)

作者简介:赵江婷(1993—),女,山西太原人,博士研究生,研究方向为光催化还原 CO₂。E-mail:zit@hust.edu.cn。通讯作者:熊卓,主要从事 CO₂ 转化利用研究。E-mail:zxiong@hust.edu.cn

引用格式:赵江婷,熊卓,赵永椿,等.热助光催化 CO₂ 还原研究进展与展望[J].洁净煤技术,2021,27(2):132-138.

ZHAO Jiangting, XIONG Zhuo, ZHAO Yongchun, et al. Progress and prospect of thermal assisted photocatalytic CO₂ reduction[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 132-138.



移动阅读

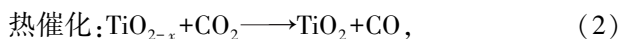
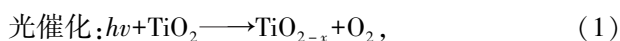
慢,光催化对太阳能利用有限,导致光、电催化 CO₂ 还原度的转化率低,热催化存在能量成本高、产品选择性不易调控等问题^[8]。近年来,学者尝试在 CO₂ 还原反应中同时引入光和热,并发现太阳能和热能的耦合可有效调节 CO₂ 还原的活性和选择性,为充分利用太阳能开辟了新途径^[9-14]。目前已有大量关于光催化或热催化还原 CO₂ 的文献,但对光热催化还原 CO₂ 的关注不多。Ozin 等^[15] 进行关于光热催化还原 CO₂ 的总结,讨论了具有光热效应的等离子体金属催化剂在 CO₂ 还原中的反应机理,以及催化剂的结构效应对光热催化的影响。Ye 等^[16] 依据不同还原反应产物,总结了不同 CO₂ 还原反应类型中光能与热能的协同作用。在光热催化中,热助光催化 CO₂ 还原的研究近年来取得进展,在光催化反应中引入热能,可提高反应活性和产物选择性,且反应条件相对温和,但缺乏系统全面的总结。

本文总结了目前热助光催化还原 CO₂ 的研究现状,基于反应产物的不同,包含热助光催化还原 CO₂ 的催化剂选择、反应条件设置和反应机理,并对光热反应中关键的测温技术进行了介绍,最后对未来热助光催化还原 CO₂ 的研究重点和发展趋势进行了展望,旨在为光热催化技术的开发和工业化推广,以及充分利用太阳能减排提供理论基础与技术指导。

1 热助光催化 CO₂ 还原定义

目前对于光热催化还原 CO₂ 的定义并不明确,常用来指代以下 3 类反应过程^[17-20]:

1) 太阳能驱动的金属氧化物两步热化学循环还原 CO₂。在前半段反应中,通过光催化产生氧空位,在后半段反应中,CO₂ 通过热催化被氧空位还原成 CO,以 TiO₂ 为例反应方程式为



式中, $h\nu$ 为光能。

2) 光驱动的热催化还原 CO₂ (图 1), 太阳能通过集光器转换成热能,使反应器内温度达 1 700 K,其中 CO₂ 还原反应与传统热催化 CO₂ 还原反应机理基本相同,整个过程中太阳能仅充当热源,这种反应对反应器的要求极高。

3) 光热催化 CO₂ 还原。反应中光催化与热催化均发挥一定作用,相互耦合,影响反应的活性和选择性,其中的热能可来源于光致热,也可来自外电阻加热和反应放热。

第 3 类反应包含在光催化反应中引入热能(热助光催化)和在热催化反应中引入光能(光助热),

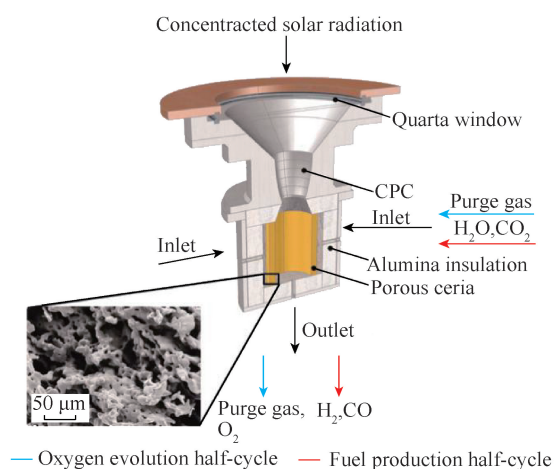


图 1 光驱动的热催化还原 CO₂ 反应系统^[18]

Fig.1 Light-driven thermal catalytic reduction CO₂ reaction system^[18]

其中热助光催化 CO₂ 还原反应是本文的关注点,因为可以在温和的反应条件下,提高太阳光的利用率,提高反应的活性和产物选择性,其中热能可来源于外加热阻,也可由具有光热效应的催化剂进行光热转换提供,如等离子体金属、MXene^[21-22] 等。

2 热助光催化 CO₂ 还原研究进展

热助光催化即反应的本质是光催化,反应分子在半导体表面和光生电子/空穴发生氧化还原反应,在此基础上引入热能。该类反应中热能既可由催化剂中的光热材料进行光热转换提供,也可由外电阻提供。传统光催化还原 CO₂ 产率很低,难点是太阳能的有限利用和光生电子/空穴的低分离效率。在一些光催化反应中引入热能,可有效提升反应性能。

2.1 产物为 CO

无介质的全固态异质结催化剂的关键是在界面上促进电荷转移。文献[23]构建了全固态 Bi₄TaO₈Cl/W₁₈O₄₉ 的 Z 型异质结 (BiW),并实现了热助光催化 CO₂ 还原(图 2),研究表明,热能的引入活化了光催化剂表面多电子反应,降低了反应活化能,显著提高了 CO₂ 的光催化还原率,系统温度从 25 ℃ 升到 120 ℃ 时,CO 产率提高了 87 倍,此外,引入热能还可能增强了电子从 W₁₈O₄₉ 到 Bi₄TaO₈Cl 的转移。在光照结束后的黑暗中,BiW 可持续催化还原 CO₂,因为 W₁₈O₄₉ 含有丰富的氧空位,光激发的电子可存储在离散的缺陷能级中,光源关闭后,对 W₁₈O₄₉ 加热,热活化可诱导储存的电子释放,转移到 Bi₄TaO₈Cl 的导带上,继而在暗态下对 CO₂ 还原进行催化,为未来全天候还原 CO₂ 提供了思路。文献[24]将少量 Bi₂S₃ 掺入 UiO-66 中,发现 Bi₂S₃/UiO-66 在光热催

化中性能得到了较大提升。经紫外-可见-红外光照射和对反应器控温,催化剂表面温度为 150 ℃ 时, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{UiO}-66$ 具有优异的 CO 生成速率,约为 $25.60 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$,并具有良好的耐久性,至少 5 个循环,且该过程只有 CO_2 和 H_2O 参与反应。催化性能的提升不仅归因于 $\text{UiO}-66$ 强大的 CO_2 吸附能力,还因为高效的光热转化和热辅助电荷快速转移,提高了光生电子/空穴对的分离效率。

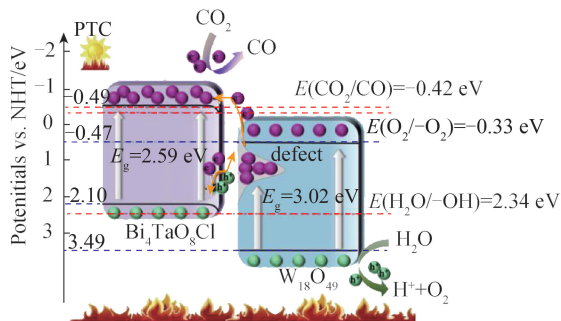


图2 光热催化中 BiW 异质结构光激发

电子-空穴分离过程示意^[23]

Fig.2 Schematic diagram of photo-excited electron-hole separation process in BiW heterostructure in photothermal catalysis^[23]

原位表征技术可为催化反应提供直接证据,从而揭示反应机理,对于光热催化反应,需要原位多场耦合表征技术。文献[25]以氧空位型 TiO_2 为模型,研究了其在光热反应中的反应行为,所有样品光热催化的 CO 产率均比光催化高,说明光热协同强力促进了 CO_2 的催化还原。对比发现,室温光催化下,氧空位的引入降低了 CO 产率(退火温度提高,氧空位含量增加),说明氧空位不利于提升光催化活性,这可能是因为氧空位在光催化中成为复合中心,相反,120 ℃ 光热催化中,氧空位的引入可增加 CO 产率。通过原位光电导技术研究光热还原 CO_2 时光生电子的迁移规律,结果表明反应温度、反应气氛和氧空位(O_v)对 TiO_2 光电导性有重要影响,将热耦合到光电导率测量后,高活性的 O_v-TiO_2 在 CO_2 气氛中显示出光电导率快速衰减,在 N_2 气氛中显示出缓慢的光电导率衰减^[26]。这些现象表明,热辅助可加速 TiO_2 光生电子向 CO_2 的转移,还有助于电子在 O_v 表面的俘获并促进电子向 CO_2 转移,从而提升了光生电子在 CO_2 还原反应中的利用率。

2.2 产物为 CH_4

近年来,碳基材料的光热性能被广泛研究,石墨烯(GR)是一种典型的碳基材料,对紫外到近红外的太阳光具有很强的吸收能力,其不能被光子激发产生载流子,但可将光子能量转化为热能,即光热效应,此外,石墨烯的高载流子迁移率使其可作为电子

的储存库,提高光催化剂光生电子/空穴的分离效率^[27-28]。文献[29]制备了高负载量的 GR/TiO_2 复合光催化剂用于 CO_2 还原,探究了 GR 的光热效应对光催化反应的影响(图3),试验表明,石墨烯负载量为 24.5% 时,光照下,光催化剂的表面温度从 58.9 ℃ 提高到 116.4 ℃,对非紫外光的吸收能力明显增强,此时 CH_4 产率为 $26.7 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$,是 TiO_2 的 5.1 倍,在类似的气固反应条件下(无牺牲试剂), GR/TiO_2 光催化剂优于大多数类似的无贵金属光催化剂。机理研究表明,气固反应体系中的表面扩散主要包括反应物和产物分子的扩散以及光生电荷的扩散,而局部光热效应可增强气体分子和电荷载体的运动,从而提高反应性能。值得注意的是,较高的 GR 含量有利于光热效应,但过量的 GR 会形成聚集体,遮挡到达光催化剂上的光和反应位点。

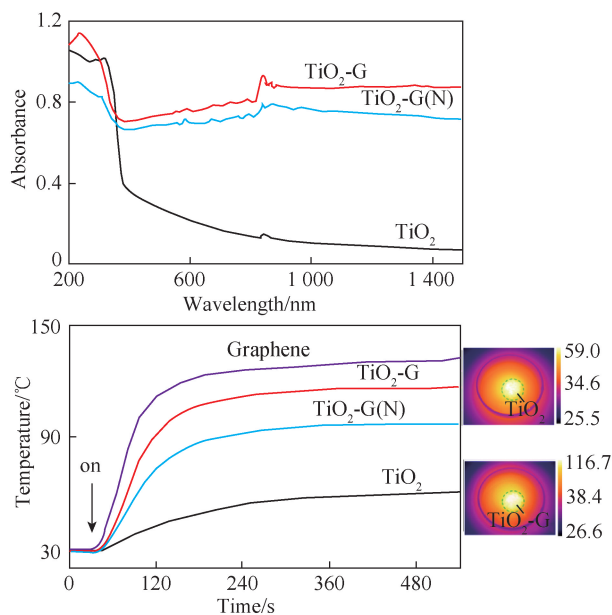


图3 TiO_2 和 GR/TiO_2 复合材料的紫外-可见

漫反射光谱、光照下催化剂表面温度的变化^[29]

Fig.3 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra of TiO_2 and GR/TiO_2 composite materials, change of catalyst surface temperature under illumination^[29]

文献[30]发现,具有丰富氧空位的半导体是实现光热人工光合反应极具潜力的催化剂,在 250 ~ 550 ℃、 H_2 气氛下处理介孔 $\text{WO}_3(m-\text{WO}_3)$ 粉体,制备了缺氧 $m-\text{WO}_3$ 催化剂。光热反应在 250 ℃ 的密闭循环反应器中进行,同时采用可见光照射(420 nm, 145 mW/cm^2),结果表明氧空位浓度对催化性能有重要影响,具有合适氧空位浓度的 $m-\text{WO}_3$ 在光热反应中可选择性生成 CH_4 ,产率可达 $25.77 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$,是相同条件下 WO_3 的 22 倍。作者提出了缺氧 $m-\text{WO}_3$ 催化剂的光热催化机理,光照下,缺氧 $m-\text{WO}_3$

上的光生电子-空穴与吸附的 CO₂ 和 H₂O 反应生成 CH₄ 和 O₂, 引入热能, 会导致更大的电子激发和弛豫, 从而提高光催化性能。

Sabatier 反应为氢气 (H₂) 将 CO₂ 加氢成甲烷 (CH₄), 该反应主要由热驱动并在高温 (400 ~ 600 °C) 下进行。Shalom 等^[31] 发现, 在石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 上负载的 Ni 纳米颗粒可在相对低温 (150 °C) 的气相中将 CO₂ 甲烷化, 可见光下, CH₄ 产率为 28 μmol/(g · h), 且反应的根本原理是光催化。通过用牺牲电子供体二甲基苯胺 (DMA) 代替 H₂ 进行 CO₂ 甲烷化, 发现 Ni/g-C₃N₄ 的 CH₄ 产率为 107.7 μmol/(g · h), 表明光生电子-空穴对是主要的反应机理。光致发光试验 (图 4) 显示, Ni 沉积后 g-C₃N₄ 发射谱显着淬灭, 这是由于 Ni—N 共价键的非辐射路径导致, 在紫外可见光谱中观察到光吸收增强, 证明在 Ni 纳米颗粒存在时, g-C₃N₄ 的能带结构发生了强烈变化。g-C₃N₄ 表面产生的富电子 Ni 纳米颗粒作为反应位点, 增加了催化剂对 CO₂ 和 H₂ 分子的亲和力, 降低了光催化反应的活化能。此外, 不同反应温度的试验表明, 100 °C 是 CH₄ 产生的阈值, 温度高于 100 °C, 可检测到 CH₄ 产生, 低于 100 °C 不会产生 CH₄, 推断 100 °C 时 H₂O 的脱附影响了 CH₄ 的产生。还发现 Ni 含量增加, CH₄ 产量上升, 继续增加 Ni, 产量下降, 这是因为 Ni 纳米颗粒平均尺寸增加, 暴露反应活性面减小。

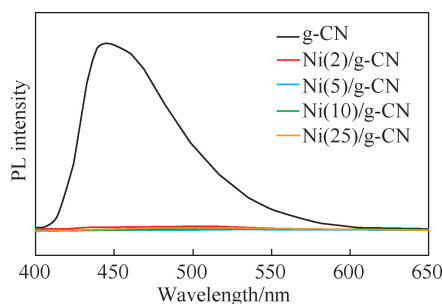


图 4 g-C₃N₄ 和 Ni/g-C₃N₄ 的光致发光谱^[31]

Fig.4 Photoluminescence spectra of g-C₃N₄ and Ni/g-C₃N₄^[31]

2.3 产物为 CH₃OH

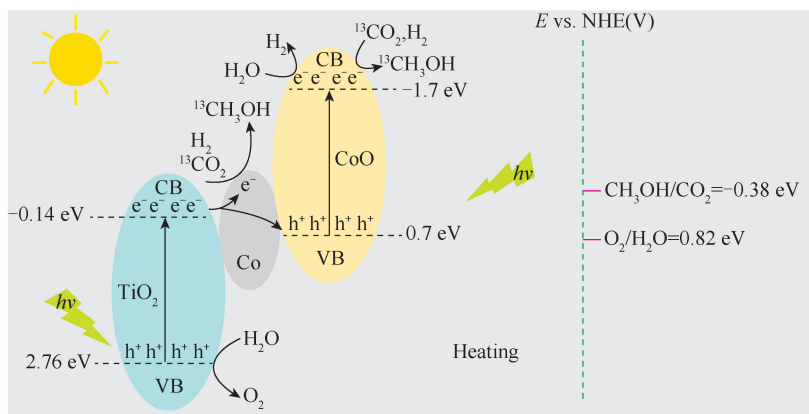
将 CO₂ 催化转化为甲醇是近年来的一个研究热点, 甲醇是众多有机化工制品的基本原料之一, 具有重要的商业价值。Co 是常见的 CO₂ 热催化加氢催化剂, CoO 是具有潜力的光催化剂, 因为其具有合适的带隙和导带 (CB), 在可见光照射下具有很强的还原能力, 但亚稳性和难加工性限制了其广泛应用, 因此 CO₂ 光热还原反应中 Co 物种的报道很少。Barrio 等^[32] 通过将 Co/TiO₂ 在空气中进行部分氧化, 得到了 CoO/Co/TiO₂ 催化剂, 该催化剂在光热条件下比

光或热催化下表现出更高的 CO₂ 还原产甲醇活性, 甲醇产率为 39.6 μmol/(g · h)。初步提出了一种 Z 型机制, 如图 5 所示, 即光辐照激发 TiO₂ 产生的电子通过 Co 转移到 CoO 的 VB 上, 在 CoO 的 CB 上积累的电子具有很高的还原能力, 可将 CO₂ 还原为甲醇。通过 ¹³CO₂ 标记试验, 证实了甲醇从 CO₂ 中产生, 水主要作为空穴牺牲剂。此外, 还研究了该催化剂光热催化加氢的反应路径, 一般来说, 甲醇可通过 CO₂ 加氢过程中生成的 CO 或甲酸盐中间体产生, 为了研究可能的中间产物, CO 也被用作 C 源, 但甲醇的产率仅 3.8 μmol/(g · h), 使用甲酸作为 C 源时, 甲醇的产率可达 12.5 μmol/(g · h), 表明甲醇主要通过甲酸酯中间体生成。而甲酸试验中甲醇收率低的原因可能是 CoO/Co/TiO₂ 催化剂的酸腐蚀。该研究为 Co 基催化剂用于光热催化还原 CO₂ 的进一步设计和机理研究提供了参考。文献[33]发现, 由碳和 TiO₂ 组成的 C@TiO₂ 中空球结构的催化剂在光催化还原 CO₂ 中具有优异的产甲醇特性。在无外加供热条件下, 由于碳的光热效应, 吸光后在催化剂周围产生热点, 使光生电子具备更高的能量, 加强了 C@TiO₂ 表面的电子传输能力, 促进反应的进行。此外, 特殊的中空结构具有大比表面积 (110 m²/g) 和 CO₂ 吸附量 (0.64 mmol/g)。但过多的碳负载会降低形成 CH₃OH 的光催化活性, 因为碳可屏蔽半导体对入射光的吸收。总体来说, 局部热点与增强的 CO₂ 吸附和电荷分离协同促进了 CH₃OH 的选择性转化。

2.4 产物为 C₂₊

通过光催化将 CO₂ 和 H₂O 反应生成多碳产物一直是研究难点, Ge 等^[34] 利用原子层沉积技术制备出一种 TiO₂ 管限域的 Cu 单原子层团簇催化剂, 实现了光热催化 CO₂ 和 H₂O 高选择性制低碳烯烃, 研究发现反应温度和光强的提高均能提高 Cu/TiO₂ 催化剂光热催化 CO₂ 和 H₂O 的反应活性, 150 °C 时低碳烯烃的选择性可达 60%。此外过高的光强和温度不利于低碳烯烃的生成, 反应温度升到 180 °C 时, 低碳烯烃产量下降, 说明有效的光热协同催化是实现高选择性制低碳烯烃的关键。系统控制试验和表征表明, 零价的铜物种有利于甲烷的生成, 低碳烯烃选择性与 Cu 团簇中 Cu⁺/(Cu⁰+Cu⁺) 呈正相关性, TiO₂ 纳米管上高分散的 Cu⁺ 物种能够控制表面碳物种的加氢, 促进碳碳偶联, 提高低碳烯烃的选择性。

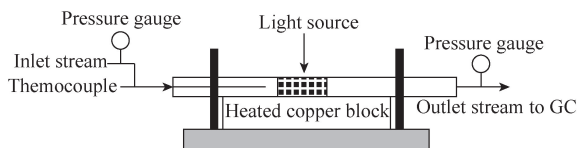
热助光催化的反应多用于 CO₂ 和 H₂O 的体系中, 由于其本质是光催化, 因此反应可在较温和的条件下进行, 加入光热材料可拓宽催化剂对光波的吸收范围, 提高太阳光利用率。该类反应中, 引入热能可促进载流子的激发和分离, 还可活化催化剂表面

图5 CoO/Co/TiO₂光热催化CO₂加氢制甲醇的机理示意^[32]Fig.5 Schematic diagram of the mechanism of CoO/Co/TiO₂ photothermal catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol^[32]

的多电子反应。从动力学角度,温度升高有利于传质,即加快反应分子扩散到催化剂表面以及产物分子的脱附,从而暴露更多的反应活性位点。此外缺陷工程在热助光催化还原CO₂反应中有重要应用,最常见的是氧空位,热能可激发缺陷处的光生电子向反应活性位点迁移,从而提高反应活性。但相较于CO₂加氢反应,热助光催化还原CO₂和H₂O的产率很低,且产物多以简单的单碳产物为主,生成复杂的多碳产物还需面临较大的挑战。因此还需进一步研究,探明光催化对热能的响应性能,并进一步提高热助光催化的反应性能和产物选择性。

3 催化剂温度测量方法

温度是影响催化反应过程最基本的参数之一,热助光催化反应中,催化剂表面温度升高,而准确测定催化剂活性部位的温度是难点,因为催化剂温度的变化和分布受多参数影响,如光子穿透、气体和催化剂的传热特性以及化学反应过程中吸热和放热现象。传统上,在反应器中设置热电偶来测定反应发生时的温度,如图6所示,但该测试方式无法应用在催化剂的纳米尺度上,主要因为温度计尺寸受到限制以及测试区域太小,访问受限。因此一系列用于纳米尺度测温的技术应运而生。非接触测量纳米测温技术基于物体均会辐射出具有与温度有关的特征电磁场,通过近似模拟其光谱分布,将热信号通过光信号的方式展现出来。

图6 用热电偶测催化剂光热反应温度示意^[35]Fig.6 Schematic diagram of measuring the photothermal reaction temperature of catalyst with thermocouple^[35]

Bell等^[36]研究了温度对金属氧化物拉曼光谱带强度和位置的影响,发现随温度升高,金属氧化物的所有拉曼谱带均向低频移动,这归因于晶格的热膨胀和振动能级的布居数随温度升高而变化。在此基础上,Ozin等^[37]利用变温拉曼光谱测量了Pd/Nb₂O₅催化剂在光热反应时的局部温度,使用633 nm激光器记录Pd/Nb₂O₅和Nb₂O₅在6个功率下的Raman光谱,在高功率下Pd/Nb₂O₅中νNb=O拉伸位置向低频移动,可假设最低频率下Pd/Nb₂O₅的温度为300 K,基于Bell发现的带移随温度的线性关系来估算其他5个功率下Pd/Nb₂O₅和Nb₂O₅的温度。此外,红外也可通过相似原理测定光热反应中催化剂温度,但目前还未应用到CO₂还原的反应中。无论是Raman还是FTIR,这种测温方式都具有一定局限性,因为在测试时需使用光源照射催化剂分子,以获得分子振动频率等信息,而光热催化反应的光可能会造成干扰,如在红外测试过程中,可见光会对红外谱图指纹区造成严重干扰,出现杂峰,因此,该方法不适宜原位测量,只能获得离线信息。

García等^[35,38-41]设计了负载在几层缺陷态石墨上的Cu₂O和NiO/Ni纳米颗粒催化剂并研究光热催化还原CO₂反应。首先对CdSe/ZnS量子点进行校准,采用自旋涂层在石英衬底上沉积了量子点薄膜,在不同温度下测试了其发射寿命,从50℃的33.9 ns降至150℃的5.4 ns,温度升高导致量子点降解和发射现象消失,说明该方法检测温度范围有限,检测限在室温~150℃。采用同样的自旋涂层方式,将量子点薄膜涂在催化剂上,并在光热催化反应中测定温度。

Halas等^[41]采用高敏光热成像仪测定了Al-Cu₂O催化剂在光热催化还原CO₂反应中的温度分布,光热成像仪的型号为FLIR A65,像素可达640×

512,如图 7 所示,Al-Cu₂O 在可见光的照射下,表面温度最高可达 175 ℃。在光照测温期间样品应暴露在实验室大气环境中,因为在热红外波长下石英反应器玻璃窗口的透明度有限。光热成像仪稍倾斜放置在样品上方,距离样品中心几厘米,以便对样品进行顶部照明。光热成像仪的优势在于可得到催化剂在光热条件下的大致温度分布,但分辨率不足以分析催化剂表面局部纳米区域的温度,且由于对介质透透光性的要求,也无法实现在原位测温。

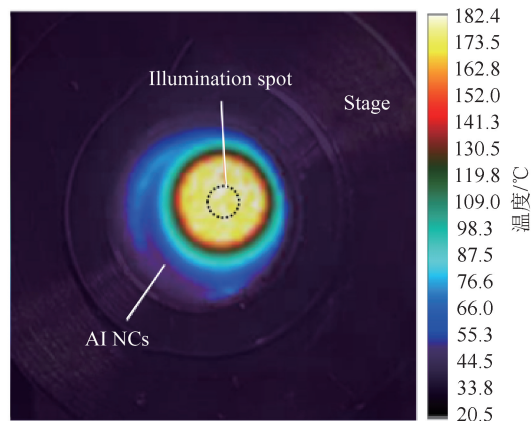


图 7 可见光下 Al-Cu₂O 催化剂表面的空间温度分布^[16]

Fig.7 Spatial temperature distribution on the surface of Al-Cu₂O catalyst under visible light^[16]

4 结语与展望

本文介绍了当前热助光催化 CO₂还原的研究现状,协同利用太阳能和热能将温室气体 CO₂还原成碳氢燃料极具发展前景,但距其商业应用仍有一定距离,也面临诸多挑战:热助光催化还原 CO₂的反应性能还需提升,大部分研究中 CO₂的转化率都小于 10%,无法实现工业化应用。目前热助光催化 CO₂还原的主要产物是 CO、CH₄等碳一产物,通过调节反应选择性,选择性得到更具附加值产物(如醇类或 C₂₊产物)仍有待研究。此外,大多数光热催化剂的稳定性试验只进行数小时,对催化剂失活的原因分析不足。对热助光催化 CO₂还原的反应机理的深入研究有利于解决上述问题,其依赖于原位试验表征手段的进一步发展,为光热反应过程提供最直接的信息;另一方面还需要建立合适的理论模拟方法,特别是激发态下的理论模拟方法,将试验与理论相结合,验证并指导试验研究的开展。

参考文献 (References):

[1] GRANONE L I, SIELAND F, ZHENG N, et al. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: A meaningful approach?

[J]. Green Chemistry, 2018, 20(6): 1169–1192.

[2] LI Y, OUYANG S, XU H, et al. Constructing solid–gas–interfacial fenton reaction over alkalized-C₃N₄ photocatalyst to achieve apparent quantum yield of 49% at 420 nm [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(40): 13289–13297.

[3] HOUSE J I, COLIN PRENTICE I, LE QUERE C. Maximum impacts of future reforestation or deforestation on atmospheric CO₂ [J]. Global Change Biology, 2002, 8(11): 1047–1052.

[4] LIU G, WANG T, ZHANG H, et al. Nature-inspired environmental "phosphorylation" boosts photocatalytic H₂ production over carbon nitride nanosheets under visible–light irradiation [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(46): 13765–13769.

[5] WANG J, KATTEL S, HAWXHURST C J, et al. Enhancing activity and reducing cost for electrochemical reduction of CO₂ by supporting palladium on metal carbides [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(19): 6271–6275.

[6] 张民芝. 关于温室效应气体 (GHG) 减排措施的影响 [J]. 海运情报, 2020(2): 29–32.

ZHANG Minzhi. Regarding the impact of greenhouse gas (GHG) reduction measures [J]. Maritime Information, 2020(2): 29–32.

[7] 边文娟, 董乾. 温室气体 CO₂ 应用领域及回收技术 [J]. 内蒙古煤炭经济, 2019(6): 16–17.

BIAN Wenjuan, DONG Qian. Greenhouse gas CO₂ application field and recovery technology [J]. Inner Mongolia coal economy, 2019(6): 16–17.

[8] ZHAO G, HUANG X, WANG X, et al. Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: A critical review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 21625–21649.

[9] LIN L, WANG K, YANG K, et al. The visible–light–assisted thermocatalytic methanation of CO₂ over Ru/TiO_(2-x)N_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 440–455.

[10] MATEO D, ALBERO J, GARCÍA H. Photoassisted methanation using Cu₂O nanoparticles supported on graphene as a photocatalyst [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(11): 2392–2400.

[11] O'BRIEN P G, SANDHEL A, WOOD T E, et al. Photomethanation of gaseous CO₂ over Ru/Silicon nanowire catalysts with visible and near-infrared photons [J]. Advanced Science, 2014, 1(1): 1400001.

[12] ROBATJAZI H, ZHAO H, SWEARER D F, et al. Plasmon-induced selective carbon dioxide conversion on earth-abundant aluminum–cuprous oxide antenna–reactor nanoparticles [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1–10.

[13] ZHANG X, LI X, ZHANG D, et al. Product selectivity in plasmonic photocatalysis for carbon dioxide hydrogenation [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1–9.

[14] 赵梓俨. 光照对 Pt/Al₂O₃ 光热 CO₂ 加氢反应的增强作用 [J]. 催化学报, 2020, 41(2): 286–293.

ZHAO Ziyang. Enhancement of light on Pt/Al₂O₃ photothermal CO₂ hydrogenation reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(2): 286–293.

[15] OZIN G, XIA M, DUCHESNE P N, et al. Principles of photother-

- mal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1122–1142.
- [16] YE J H, SONG H, LIU H, et al. Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: Status and prospects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(21): 8016–8035.
- [17] 方志星. 光热化学循环分解 CO₂ 研究 [J]. *能源工程*, 2019(2): 56–59.
FANG Zhixing. Study on the decomposition of CO₂ by photothermochemical cycle [J]. *Energy Engineering*, 2019(2): 56–59.
- [18] CHUEH W C, FALTER C, ABBOTT M, et al. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria [J]. *Science*, 2010, 330: 1797–1801.
- [19] FURLER P, SCHEFFE J R, STEINFELD A. Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6098–6103.
- [20] MARXER D, FURLER P, TAKACS M, et al. Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1142–1149.
- [21] 尚蒙娅. 等离子体共振增强复合薄膜设计及太阳光热应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
SHANG Mengya. Plasmon resonance enhanced composite film design and solar thermal application [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [22] 韩晓霞. 基于新型二维 MXene 材料的光声成像引导下的光热协同化疗治疗肿瘤 [D]. 重庆: 重庆医科大学, 2018.
HAN Xiaoxia. Photoacoustic imaging guided photothermal combined chemotherapy based on new two-dimensional MXene Materials for Tumor Treatment [D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2018.
- [23] YAN J, WANG C, MA H, et al. Photothermal synergic enhancement of direct Z-scheme behavior of Bi₄TaO₈Cl/W₁₈O₄₉ heterostructure for CO₂ reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118401.
- [24] CHEN X, LI Q, LI J, et al. Modulating charge separation via in situ hydrothermal assembly of low content Bi₂S₃ into UiO-66 for efficient photothermocatalytic CO₂ reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 36: 118915.
- [25] LI D, HUANG Y, LI S, et al. Thermal coupled photoconductivity as a tool to understand the photothermal catalytic reduction of CO₂ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 154–160.
- [26] 孙阳阳. 石墨烯纳米复合材料光热效应研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2014, 42(1): 30–32.
SUN Yangyang. Research progress on the photothermal effect of graphene nanocomposites [J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(1): 30–32.
- [27] 何菲. 石墨烯修饰三氧化钨/二氧化钛 S 型异质结增强的光催化产氢活性 [J]. *催化学报*, 2020, 41(1): 9–20.
HE Fei. Graphene modified tungsten trioxide/titanium dioxide S-type heterojunction enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 9–20.
- [28] 郑凯. 石墨烯基光催化复合材料研究进展 [J]. *工业催化*, 2019, 27(8): 36–41.
ZHENG Kai. Research progress of graphene-based photocatalytic composite materials [J]. *Industrial Catalysis*, 2019, 27(8): 36–41.
- [29] XU M, HU X, WANG S, et al. Photothermal effect promoting CO₂ conversion over composite photocatalyst with high graphene content [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 652–661.
- [30] WANG L, WANG Y, CHENG Y, et al. Hydrogen-treated mesoporous WO₃ as a reducing agent of CO₂ to fuels (CH₄ and CH₃OH) with enhanced photothermal catalytic performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5314–5322.
- [31] BARRIO J, MATEO D, ALBERO J, et al. A heterogeneous carbon nitride – nickel photocatalyst for efficient low-temperature CO₂ methanation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(44): 1902738.
- [32] BARRIO J, MATEO D, ALBERO J, et al. Photothermal CO₂ hydrogenation to methanol over a CoO/Co/TiO₂ catalyst in aqueous media under atmospheric pressure [J]. *Catalysis Today*, 2020. doi: 10.1016/j.cattod.2020.01.007.
- [33] WANG W, XU D, CHENG B, et al. Hybrid carbon@TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5020–5029.
- [34] GE H, ZHANG B, LIANG H, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ into light olefins over TiO₂ nanotube confined Cu clusters with high ratio of Cu⁺ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118133.
- [35] GARCÍA J M, MEDEIROS-RIBEIRO G, SCHMIDT K, et al. Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(14): 2014–2016.
- [36] XIE S, IGLESIA E, BELL A T. Effects of temperature on the Raman spectra and dispersed oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(22): 5144–5152.
- [37] JIA J, O'BRIEN P G, HE L, et al. Visible and near-infrared photothermal catalyzed hydrogenation of gaseous CO₂ over nanostructured Pd@Nb₂O₅ [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(10): 1600189.
- [38] MATEO D, ALBERO J, GARCÍA H. Graphene supported NiO/Ni nanoparticles as efficient photocatalyst for gas phase CO₂ reduction with hydrogen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 563–571.
- [39] KEGEL I, METZGER T H, LORKE A, et al. Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(8): 1694.
- [40] MAESTRO L M, RODRÍGUEZ E M, RODRÍGUEZ F S, et al. CdSe quantum dots for two-photon fluorescence thermal imaging [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 5109–5115.
- [41] HALAS N J, ZHANG C, MCCLAIN M J, et al. Aluminum nanocrystals as a plasmonic photocatalyst for hydrogen dissociation [J]. *Nano letters*, 2016, 16(2): 1478–1484.