

开发与应用

光电催化还原 CO_2 为气体燃料的研究进展

张宏忠^{1,2} 李旭燕^{1*} 杨柳阳¹ 严一凡¹ 梁超凡¹

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450000;
2. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 郑州 450000)

摘 要 阐述了近年来国内外有关光电催化还原 CO_2 为气体燃料的相关研究。从光电催化还原 CO_2 的机理出发, 对光电催化还原 CO_2 合成气体燃料的影响因素, 包括光源、反应器、光照时间和所用催化剂等进行分类探讨。认为高效的光电催化剂和优良的反应器对该领域的研究有至关重要的作用, 提出了今后的研究方向。

关键词 光电催化, 二氧化碳, 还原, 气体燃料

Research progress of photoelectrocatalytic reduction of CO_2 to gas fuel

Zhang Hongzhong^{1,2} Li Xuyan¹ Yang Liuyang¹ Yan Yifan¹ Liang Chaofan¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450000; 2. Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Henan Province, Zhengzhou 450000)

Abstract The researches of photoelectric catalytic reduction of CO_2 to gas fuel at home and abroad in recent years were expounded, starting from the photoelectric catalyzed reduction mechanism of CO_2 , the photoelectric influence factors of synthesis reaction of gas fuel catalytic reduction of CO_2 , including light source, the reactor, illumination time and catalyst used for classification. Think that efficient photoelectric catalyst and reactor had vital role in the field of research, provided the direction for future research.

Key words photoelectrocatalysis, carbon dioxide, reduction, gas fuel

二氧化碳(CO_2)是最主要的温室气体。在过去的一个世纪里, 大气中 CO_2 含量的增加被认为是气候变暖的一个主要原因^[1]。减少 CO_2 的排放是十分紧迫的, 而这一问题正引起各领域的广泛关注。 CO_2 是一种稳定的热力学分子^[2], 大多是由化石燃料燃烧产生的。2014 年使用能源产生的 CO_2 排放量约 323 亿 t。随着经济的迅速发展, 我国已成为 CO_2 排放大国。2014 年我国 CO_2 总排放量为 104 亿 t, 其中, 煤、石油和天然气等化石燃料的燃烧和水泥生产是主要的工业排放源。 CO_2 同时也是一种宝贵的资源, 将 CO_2 规模化回收利用的研究已经在全球范围内展开。除了生物的光合作用, 其他用物理和化学的方法来减少 CO_2 也被提了出来, 如将

CO_2 转换为化学燃料。光电催化已被证明是一种将 CO_2 转化为可再生能源太阳能的有效方法, 可合成燃料如甲醛(HCHO)、甲酸(HCOOH)、甲醇(CH_3OH), 甲烷(CH_4)^[3]。光电催化技术将 CO_2 转化成燃料已引起众多研究者的关注, 在许多领域具有广泛的应用前景。

笔者综述了近年来国内外光催化还原 CO_2 为甲烷的方法, 并对影响其光电催化性能的因素进行了分析, 对今后的研究方向提出了展望。

1 光电催化还原 CO_2

1.1 光催化机理

光催化反应是以光能作为激发能源来驱动氧

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划(2013HASTIT031); 染治理与生态修复河南省协同创新中心开放基金(XTCX-005); 郑州轻工业学院研究生科技创新基金资助项目; 郑州轻工业学院大学生科技活动资助项目

作者简介: 张宏忠(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境水处理技术方面的研究。

联系人: 李旭燕(1991-), 女, 在读硕士, 主要从事水处理技术研究。

化-还原过程的,其经历两个基本过程:第一个过程是先把 CO_2 吸附在光催化剂的活性反应位点上;第二个过程是 CO_2 与光生电子-空穴之间发生氧化还原反应。光催化还原的过程和植物的光合作用很类似,不仅减少了 CO_2 的排放量,还可以将这些转化产物作为清洁燃料和化工原料加以利用。但在光催化转化 CO_2 过程中仍存在很多问题,如光量子效率低、光生电子-空穴对的复合率高、反应机理不够明确、光催化反应体系不成熟等。

1.2 电催化机理

电催化还原 CO_2 是将电能转变为化学能,利用电能作为能量源,激发 CO_2 进行化学反应,使 CO_2 在电极表面发生还原反应。电催化还原 CO_2 不需在高温高压下进行,对实验设备的要求不高,催化反应体系简单,操作过程方便。同时电催化还原具有很高的选择性,可以通过控制电极材料和电催化过程中的电解条件来获取不同的产物。电催化在研究过程中也遇到了一些困难和问题,对电催化还原 CO_2 而言,研究者发现的难题有施加的电极电位较高、能耗大、还原效率低等。这些问题都需要在进一步的研究中解决。

1.3 光电催化还原 CO_2

光电催化方法又叫光辅助电化学方法,是在光催化氧化的基础上发展起来的。在光源的照射下,以固定态半导体为光催化剂和阳极,在三电极体系中,通过施加外加偏压,溶液内部产生梯度电场,使光激发产生的电子转移到对电极,从而抑制光生电子-空穴对的简单快速复合,提高催化剂量子效率。光电催化方法是光催化和电催化的结合,同时具有光催化和电催化的优点。

2 影响因素

2.1 光源

所用光源很大程度上取决于反应体系和所用的催化剂种类^[4]。根据光催化剂所需波长,可分为紫外光响应光催化剂和可见光响应光催化剂。

2.1.1 紫外光响应光催化剂

对于吸收带边在 200~300nm 的光催化剂,如 NaTaO_3 、 Ga_2O_3 等,一般使用高压汞灯,高压汞灯的光谱主峰有 185nm、254nm、365nm 等。陈术清等^[5]在光还原 CO_2 中采用 200W 高压汞灯作为紫外光光源。

对于吸收带边在 300~400nm 的光催化剂,如 TiO_2 、 ZnO 等,一般使用 300W 或者紫外加强型的

300W 氙灯光源。氙灯光源由于其光谱分布与太阳光非常相似,因而广泛应用于光催化实验当中。Yuan 等^[6]在光还原 CO_2 中采用 300W 氙灯(PLS-SXE 300,北京泊菲莱有限公司)作为光源来模拟太阳光。徐律等^[7]采用的光源为 300W 氙灯,主波长为 365nm,光强 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

随着研究技术的不断进步,Tan 等^[8]采用 15W 螺旋节能灯(飞利浦,15W WW E27 220-240V)作为光还原 CO_2 的光源。Gui 等^[9]在光还原 CO_2 为甲烷实验中采用 15W(飞利浦)节能灯作为光源。这样就节省了能源也减少了光辐射对人体的伤害。

2.1.2 可见光响应光催化剂

对于吸收带边在 400~800nm 的光催化剂,如 CdS 、 C_3N_4 、 BiVO_4 等,一般使用 300W 氙灯光源。Bi 等^[10]在光还原 CO_2 中采用 300W 氙灯(PLS-SXE 300)和一个滤光器($\lambda \geq 420\text{nm}$)作为可见光源。

2.2 光电催化反应器

光电催化还原 CO_2 所用的反应器市面上还未流通,大多为自制反应器。根据催化剂在反应器中的状态不同分为干式和湿式,即悬浮式和固定式。

孔婷婷等^[11]在光催化还原 CO_2 制备 CH_4 的研究中自制了石英固定床反应器,如图 1 所示。反应物 CO_2 来自于气瓶,不用自制,保证了一定的纯度。水汽发生器产生的水蒸汽作为还原剂,紫外线灯位于反应器上下两端,能够对均匀平铺在石英管中间部位的催化剂进行光照。该装置密闭性好,催化剂可重复使用。

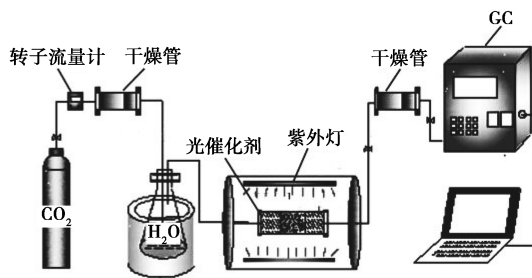


图 1 干式光催化反应器

Wu 等^[12]在光催化还原 CO_2 为 CH_4 的研究中自行设计的反应器如图 2 所示。这是一个液相反应器,催化剂放入加有还原剂的溶液中,实验前通入 CO_2 气体,确保 CO_2 在溶液达到饱和,然后进行紫外灯照射。由于 CO_2 在溶液中的溶解度有限,随着光照时间的增长,溶液的温度也随之升高, CO_2 在溶液中的溶解度越来越小,与催化剂反应的量越

来越少,生成物的量也随之减少。

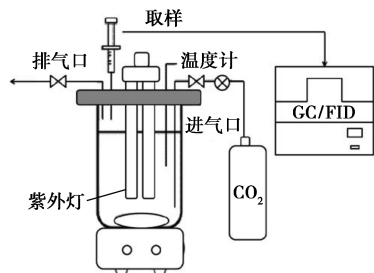


图2 湿式光催化反应器

2.3 光照强度

光照强度也是光催化中重要的影响因素。因为单位体积内有效光子数是影响反应速率的直接因素。光照强度越高时,单位体积内所接受的入射光子数越多,在催化剂表面产生的活性物种越多,反应自然就快。但光强度也不是无限制的越高越好。当光子的利用率达到最大时,过多的光子无法得到利用。从经济角度出发,能源的过度浪费也是不可取的。

光照强度不仅与光源的选择有关,也受光源和光反应器之间距离的影响。Tan等^[13]采用15W节能日光灯,光源和反应器之间的距离约为5cm,光照强度为8.5mW/cm²。Zhao^[14]采用一个450W氙灯和一个400nm紫外滤光片分别作为紫外和可见光源,在紫外灯照射区域内光照强度约为10mW/cm²($\lambda < 390\text{nm}$,中心为365nm),带有过滤光片的氙灯在可见光区域内(400~700nm)光照强度约为84mW/cm²。

2.4 光照时间

不同的光照时间对光催化还原CO₂也有一定的影响。有的所需时间比较短,如Lee等^[15]实验中光照时间为3h;Zhu等^[16]光催化反应光照时间通常为4h。但有的则用时较长,如Civiš等^[17]实验中光照时间长达70h。有些反应随着时间的进行,逐渐达到平衡,生成物的量处于稳定状态,不再发生明显的变化。

2.5 光催化剂

光催化剂根据制备材料不同,其光催化性能也不同。半导体材料如TiO₂、CdS、ZnO、WO₃及各种掺杂、复合半导体已被用于光催化转化CO₂,并表现出良好的催化活性^[18]。

2.5.1 TiO₂ 型光催化剂

TiO₂是一种宽禁带半导体($E_g = 3.2\text{eV}$),因具有氧化效率高、无毒、环境友好等优良特性而倍受关注,TiO₂的形貌、粒径、晶体结构对光催化转化CO₂

反应速率的影响已被广泛研究^[18]。TiO₂在自然界中有3种晶型,分别为锐钛矿、金红石和板钛矿。锐钛矿TiO₂由于其导带位置最负而显示出最好的光催化还原CO₂活性^[19-20]。

严润羽等^[21]运用原子层沉积法制备了具有蝶翅精细微结构的锐钛矿型TiO₂。用种子生长法制备了具有宽幅吸收可见光能力的金纳米棒,并将其负载于蝶翅构型的TiO₂表面,得到了全光谱响应的金纳米棒-TiO₂光催化体系。研究表明,得益于蝶翅结构增强光吸收的能力,全光谱照射下,蝶翅结构光催化体系的CO₂光还原性能比无结构的高出54%;金纳米棒拓宽了光催化剂的光响应波长范围,使其具备了全光谱光催化的能力,进一步提升了光催化效率。

李娜等^[22]以石墨粉和TiO₂为原料,采用水热法合成了还原石墨烯(RGO)-TiO₂纳米管复合光催化剂。TiO₂纳米管与适量RGO复合后,模拟可见光下催化还原CO₂的活性明显增强。在氧化石墨烯(GO)加入量为5%、光催化剂加入量为1.5g/L的最佳条件下,光催化剂的催化活性是复合前的4倍。同时RGO-TiO₂纳米管复合光催化剂具有良好的重复使用性能。

Liu等^[23]用镧(La)改性TiO₂,结果表明,La³⁺多数是以La₂O₃颗粒均匀分散于TiO₂表面,少量的La原子在TiO₂表面以Ti—O—La的形式存在。引入的La促进了氧空位和Ti³⁺离子在TiO₂表面的形成。La改性的TiO₂样品提高了产甲烷率,是商品化P25的13倍。

Collado等^[24]将少量的Au沉积在TiO₂纳米管上提高了将CO₂还原为CH₄的量。实验证明了TiO₂上的Au纳米颗粒有效地增加了界面电子电荷分离的时间。沉积1.0%(wt,质量分数,下同)的Au在紫外光照射下显示出最高的光催化活性。在可见光照射下,尽管产物量很少,但是H₂和CH₄还是主要的产物。

Akhter等^[25]用新的纳米多孔SiO₂(KIT-6干燥或者煅烧)结合孤立的Ti材料,控制不同的Si/Ti比(Si/Ti=200、100、50),煅烧的KIT-6材料在反应中显示出高的活性,产生的物质有CH₄、H₂、CO和CH₃OH,Ti-KIT-6(Si/Ti=100)材料也拥有更多的羟基,这能使获得产品的效率更高,尤其是甲烷,甚至比最好的商业TiO₂效率还高很多。

2.5.2 非TiO₂ 型光催化剂

除了TiO₂型光催化剂,许多学者也研究了其

他类型的光催化剂。

张丽等^[26]用一步水热法制备了空心球结构的 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化材料,并对其分别负载 CuS、CdS 和 Bi₂S₃ 进行修饰,当 ZnO/ZnAl₂O₄ 负载 1% CuS 后,复合光催化剂比表面和孔体积最大,分别为 239.40m²/g 和 0.30cm³/g,光催化还原活性最佳。

胡海峰等^[27]利用水热法合成了形貌可控的氧化锌(ZnO)微纳材料。通过调控光催化反应体系的 pH 为弱碱性,完成了 ZnO 光催化还原 CO₂ 测试,在紫外光照 8h 后,微孔片状 ZnO 光催化还原 CO₂ 合成 CH₄ 的产率为 0.55μmol/g,

2.6 外加偏压

在光电催化还原 CO₂ 过程中,外加偏压能够使半导体表面光生电子-空穴对有效分离,阻止光生电子-空穴对的复合,从而提高催化剂的光电催化效率。曹华珍^[28]等考察了在一0.8~0.4V 电压范围内光电极的光电催化转化率,发现施加偏压-0.3V,在可见光照条件下反应 5h,甲醇含量达到 6.05mg/L。Hasan^[29]等所考察电压范围为-1.5~0.0V,发现在-0.61V 偏压下,产物主要为甲酸(HCOOH)和甲醇(CH₃OH)。一般来说,外加偏压与光电催化还原 CO₂ 转化率之间存在着优化条件,在最佳偏压条件下,光生电子和光生空穴的分离效率达到最大,若继续增大外加偏压,催化剂的光电催化还原 CO₂ 效率不再增加。

3 结语

对于光催化还原 CO₂ 而言,半导体光催化剂通过掺杂和改性等方法来提高光催化活性,仍存在对可见光利用率低、对 CO₂ 的吸附性能差、光生空穴和电子的复合率高以及对反应产物选择性差等问题。对于电催化还原 CO₂ 而言,研究者通过对金属电催化剂催化还原 CO₂ 的实验现象和反应机理的研究发现,其面临施加的电极电位过高、还原产率较低等问题。针对光、电催化还原 CO₂ 各自存在的优势和不足,将光、电催化的优势结合,采用光电催化技术,制备高催化效率光电催化电极,利用其光催化活性,在光照条件下产生光电子,减少外界电子能量的输入,降低能耗,并利用其电催化活性,提高还原产物的选择性和可控性。在光电催化还原 CO₂ 为气体燃料的研究中,高效光电催化剂的制备和优良反应器的选择仍是研究的重点和今后研究的方向。

参考文献

- [1] Han B, Wei W, Chang L, et al. Efficient visible light photocatalytic CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Acs Catalysis*, 2015, 6(2): 494-497.
- [2] Parayil S K, Razzaq A, Park S M, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 498: 205-213.
- [3] Yin W J, Wen B, Sateesh B, et al. The effect of excess electron and hole on CO₂ adsorption and activation on rutile (110) surface [J]. *Scientific Reports*, 2016(6): 23298.
- [4] 赵毅, 刘威, 张自丽, 等. 光催化还原二氧化碳影响因素分析 [J]. *中国电力*, 2013, 46(1): 90-95.
- [5] 陈术清, 吕功煊. 加热和光照条件下 Ru/TiO₂ 催化二氧化碳甲烷化研究 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(12): 1287-1293.
- [6] Yuan L, Han C, Pagliaro M, et al. Origin of enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ for artificial photoreduction of CO₂ through a SiO₂ coating strategy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(1): 265-273.
- [7] 徐律, 王萌, 刘红, 等. CuO/介孔 TiO₂ 膜催化剂制备及光解水产氢性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 33-36.
- [8] Tan L L, Ong W J, Chai S P, et al. Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO₂ ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015 (s166/167): 251-259.
- [9] Gui M M, Chai S P, Mohamed A R. Modification of MWCNT @ TiO₂ core-shell nanocomposites with transition metal oxide dopants for photoreduction of carbon dioxide into methane [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319(1): 37-43.
- [10] Bi F, Ehsan M F, Liu W, et al. Visible-light photocatalytic conversion of carbon dioxide into methane using Cu₂O/TiO₂ hollow nanospheres [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, 33(1): 112-118.
- [11] 孔婷婷, 张颖萍, 周安宁, 等. Cu/Fe/Al-LDHs 的制备及其光催化还原 CO₂ 制备 CH₄ 研究 [J]. *西安科技大学学报*, 2016, 36(1): 86-91.
- [12] Wu H Y, Bai H, Wu J C S. Photocatalytic reduction of CO₂ using Ti-MCM-41 photocatalysts in monoethanolamine solution for methane production [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(28): 11221-11227.
- [13] Tan L L, Ong W J, Chai S P, et al. Visible-light-activated oxygen-rich TiO₂ as next generation photocatalyst: Importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1254-1263.
- [14] Zhao C. Synthesis of novel MgAl layered double oxide grafted TiO₂ cuboids and their photocatalytic activity on CO₂ reduction with water vapor [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(6): 3288-3295.

(下转第 230 页)