

光热催化 CO₂ 还原制甲酸研究进展

高慧敏¹, 荆洁颖^{1,2}, 李文英¹

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030000)

摘 要: CO₂ 资源化利用是实现“碳达峰碳中和”目标不可或缺的环节。将 CO₂ 催化转化为甲酸是一种有效且最为原子经济的路径, 但因 CO₂ 热力学性质稳定, 导致其不易活化, 反应转化率低。为了在温和条件下得到更高的甲酸产率, 将光催化与热催化结合。光热催化主要体现在光活化上, 通过激发载流子, 调控电子注入位置和吸附位点有效活化 CO₂, 热能则增强反应物 CO₂ 的吸附、电荷转移和反应速率, 激活热活性位点, 结合光催化的低能耗、反应条件温和与热催化高效率的优势提高甲酸产率及选择性。目前, 光热催化 CO₂ 还原制甲酸的主要挑战在于 CO₂ 固有的化学稳定性使得 CO₂ 转化率低、产物不可控、选择性差等。基于目前对光热催化 CO₂ 转化技术的需求, 分别介绍了光催化、热催化、光热催化的原理、优势及存在的问题, 重点从催化剂改性、反应条件、反应器选择方面综述了光热催化 CO₂ 还原制甲酸过程中提高 CO₂ 转化率和甲酸选择性的策略, 其中重点探讨对于催化剂的改性, 包括提高电子-空穴分离程度、调控暴露面比例以及提高 CO₂ 的吸附, 并阐述了光热催化 CO₂ 还原制甲酸需重点攻克的问题。未来研究应综合考虑反应器选择与催化剂设计, 通过反应条件的优化, 实现高产率甲酸的生产以及光热催化大规模工业应用。

关键词: 光热催化; CO₂ 还原; 甲酸; 反应条件; 光热催化剂; 光热反应器

中图分类号: TQ530 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2023)07-2760-13

Research progress on photothermal catalytic CO₂ reduction to formic acid

GAO Huimin¹, JING Jieying^{1,2}, LI Wenying¹

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030000, China)

Abstract: CO₂ utilization as resource is an indispensable part to achieve the goal of “carbon peaking and carbon neutrality”. Catalytic conversion of CO₂ to formic acid is an effective and most atomic economically viable route. However, due to the stable thermodynamic properties of CO₂, it is difficult to be activated and the conversion rate of above reaction is generally low. In order to obtain a higher formic acid yield under mild conditions, photocatalysis is combined with thermal catalysis. Photothermal catalysis is mainly reflected in photoactivation, which effectively activates CO₂ by stimulating carrier, regulating electron injection location and adsorption site. Thermal energy could further enhance the adsorption rates of CO₂, charge transfer and reaction, and activate the thermally active sites, which could improve the yield and selectivity of formic acid by combining the advantages of low energy consumption of photocatalysis and high efficiency of thermal catalysis. At present, the main challenge of photothermal CO₂ reduction to formic acid is the inherent chemical stability of

收稿日期: 2023-02-17 修回日期: 2023-04-16 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.CN23.0197

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022ZFJH004); 国家重点研发计划资助项目 (2022YFE0208400); 山西浙大新材料与化工研究院研发资助项目 (2021SX-FR002)

作者简介: 高慧敏 (1999—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生。E-mail: gaohuimin0654@link.tyut.edu.cn

通讯作者: 荆洁颖 (1985—), 女, 山西襄汾人, 教授, 博士生导师。E-mail: jingjieying@tyut.edu.cn

引用格式: 高慧敏, 荆洁颖, 李文英. 光热催化 CO₂ 还原制甲酸研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2760-2772.

GAO Huimin, JING Jieying, LI Wenying. Research progress on photothermal catalytic CO₂ reduction to formic acid[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2760-2772.



移动阅读

CO₂ which results in a low CO₂ conversion rate, uncontrollable product and poor selectivity etc. Considering the current demand for the photothermal catalytic CO₂ conversion technology, this study introduced the principles, advantages and disadvantages of photocatalysis, thermal catalysis and photothermal catalysis. The strategies for improving CO₂ conversion and formic acid selectivity were reviewed from the aspects of catalyst modification, reaction conditions and reactor selection. The modification methods of catalyst were mainly elaborated, including the improvement of electron-hole separation degree, the regulation on the proportion of exposed surface and the improvement on the adsorption of CO₂. The key problems of photothermal CO₂ reduction to formic acid were described in detail. In future studies, the production of high-yield formic acid and large-scale industrial application of photothermal catalysis can be realized by optimizing the reaction conditions and comprehensively considering the reactor selection and catalyst design.

Key words: photothermal catalysis; CO₂ reduction; formic acid; reaction conditions; photothermal catalyst; photothermal reactor

化石燃料的大量燃烧以及人类活动使大气中二氧化碳 (CO₂) 体积分数逐年增加, 据相关文献记载, 工业革命以来, 化石能源燃烧所产生的 CO₂ 累计达 2.2 万亿 t, 全球地表平均温度已升高 1.1 °C^[1]。英国国家气象局预测, 2023 年大气中 CO₂ 体积分数将超过 423.5×10^{-6} , 随之而来的便是环境恶化和气候变化问题。政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 发布的《全球温控 1.5 °C 特别报告》指出, 实现 1.5 °C 温控目标有望避免气候变化给人类社会和自然生态系统造成的不可逆转的负面影响, 而这需要各国共同努力, 在 2030 年实现全球净人为 CO₂ 排放量比 2010 年减少约 45%, 在 2050 年左右实现净零排放^[2]。已有研究指出, 中国 2060 年碳中和目标的达成将有效缓解全球升温趋势, 使得全球温度比预期降低 0.2~0.3 °C。

目前, CO₂ 减排技术主要包括农林碳汇、碳捕集、利用与封存应用 (CCUS)、生物质能碳捕集与封存 (BECCS), 以及直接空气碳捕集 (DAC), 其经济性将取决于各地区可行且安全的碳封存有效容量的大小。其中, CO₂ 资源化利用是实现“碳达峰碳中和”目标不可或缺的理念和战略^[3], CO₂ 资源化利用技术是以 CO₂ 作为碳资源, 利用可再生能源 (风、光、太阳能等) 提供能量, 生产工业化学品和燃料; 或将 CO₂ 作为工质/媒介在先进能源生产中实现能量回收、污染物减排, 最大程度降低对生态环境的影响。CO₂ 作为廉价易得、兼具 C 和 O 两种丰度较高的有效元素的 C1 资源, 其资源化利用不仅可减少 CO₂ 的排放, 且可通过热、光、电催化还原等化学反应将其转化为 CO、CH₄、CH₃OH、HCOOH、二甲醚、烯烃、芳烃和其他碳氢化合物等化工产品^[4]。其中, 由 CO₂ 加氢制备甲酸, 原子利用率 100%, 一方面可以有效利用 CO₂, 另一方面, 生成的甲酸也是重要的化工原料^[5]。甲酸的氢原子与羧基直接相连, 可看作是羟基甲醛, 因此甲酸同时具有酸和醛的性质, 这种特殊结构使其在染料、

皮革等领域被广泛用作工业合成的原料, 在氢载体系统和燃料电池的应用中有很大的市场潜力, 同时在环境保护方面作为也是绿色融雪剂的主要原料, 是一种重要的化工产品。目前世界范围内甲酸的生产量约为每年 80 万 t, 被广泛应用于农业、医药、制革、化学工业等领域^[6], 1990 年世界甲酸消耗量达 18 万 t, 2002 年需求量达到 45 万 t 左右, 目前仍以每年 2%~3% 的速度增长^[7]。

CO₂ 资源化利用的路径主要包括物理转化、生物化学转化、光化学转化、电化学转化和热化学转化等。从技术难度、成熟度、经济性角度分析, 电催化 CO₂ 还原在温和条件下进行避免了因高温造成的碳沉积、催化剂稳定性差等问题, 但存在反应物转化率低、产物选择性差及产率低的技术挑战, 严重限制了其工业化应用^[8]; 光催化 CO₂ 还原反应是一种低温反应, 通过清洁能源太阳能转化 CO₂, 需要光敏剂及电子牺牲剂, 反应体系复杂, CO₂ 转化率较低, 仍处于实验室研究阶段^[9], 此外, 现有材料的光化学催化活性 (每克催化剂每小时转换 CO₂ 的量) 离实际应用所需的 mol/(g·h) 级还有几个数量级的差距; 热催化 CO₂ 还原反应采用 Rh、Ru、Ni、Fe 和 Cu 等金属作为催化剂, 反应物转化率、目标产物选择性和产品收率均比光、电催化还原反应高, 但提供的热量要达到反应启动时所需的活化能, 高温高压的条件使其发展受到限制。

为了在温和条件下得到更高的转化率和产品收率, 将光催化与热催化方法结合, 取长补短协同还原 CO₂ 以达到提高转化率和选择性的目的。WANG 等^[10] 根据不同的还原产物, 总结了反应中光能和热能的协同作用。在过去的研究中, 主要致力于开发高性能的光热催化剂, 通过对半导体的禁带宽度进行调控实现高吸光率^[11]。因光热催化 CO₂ 还原过程中中间产物在催化剂表面吸附能力不同, 且反应中间产物影响

CO₂ 还原反应路径,不同反应路径又影响最终产物 HCOOH 的选择性,在实际应用中,分离 HCOOH 的成本非常昂贵,因此通过调整反应机制,进而调节产物 HCOOH 的选择性和产率成为了光热催化 CO₂ 还原亟待解决的问题。笔者侧重于介绍光热催化 CO₂ 还原制甲酸过程中改性催化剂以提高载流子分离、改变中间产物的反应路径,进而提高甲酸选择性的方式,并结合反应条件与反应器的选择获得高产率甲酸。

1 光催化 CO₂ 还原制甲酸

光催化 CO₂ 还原 (Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction, CO₂RR) 合成甲酸是解决 CO₂ 排放造成的能源和环境危机的有效技术之一。光催化 CO₂ 还原制甲酸^[12] 是指在外界光照条件下,当入射光的能量大于半导体禁带宽度 E_g 时,半导体的电子受到激发从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB),产生电子 (e⁻)—空穴 (h⁺) 并发生转移,其数量受到光吸收能力和光照强度的影响,捕获的有效光子数量越多,越有利于光生 e⁻ 和 h⁺ 的生成,随后吸附在催化剂表面活性位点上的 CO₂ 分子被光生电子还原,开始后续的氧化或还原过程,不同数量的电子参与反应可得到不同的产物 (图 1)。

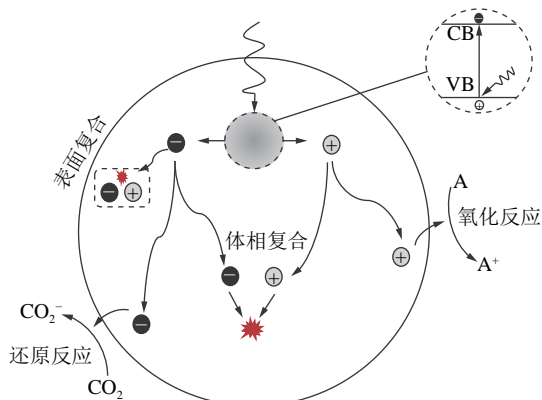


图 1 光催化步骤示意^[13]

Fig.1 Photocatalytic step diagram^[13]

1978 年, PAN 和 HEAGY^[14] 使用半导体 (TiO₂、ZnO、CdS) 进行光催化 CO₂ 还原,报道了 CO₂ 在水介质中的光还原。1 a 后, HALMANN^[15] 使用 p 型磷化镓作为光电阴极,以光辅助电解还原水中的 CO₂,部分或全部的能量由光提供,在 18 h 的照射后产生甲酸。

光催化 CO₂ 还原为碳氢化合物燃料需要输入能量来打破 C=O 键并形成 C—H 键,这涉及到多个电子和相应数量的质子的参与。根据反应途径和转移电子的数量可导致许多不同产物的形成,见表 1,双电子产物为 CO、HCOOH。

表 1 CO₂ 在水溶液中发生光催化还原反应所得不同还原产物以及对应的电极电位^[14,16]

Table 1 Different reduction products and corresponding electrode potentials of CO₂ photocatalytic reduction in aqueous solution^[14,16]

序号	反应	电极电位 E^0/eV
1	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.58
3	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
4	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.39
5	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
6	$\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.33
7	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

在光催化 CO₂ 还原过程中激发更多数量电子参与反应,同时阻止 e⁻ 和 h⁺ 复合是提高 HCOOH 量子产率的关键,这是因为所得到产物 HCOOH 的选择性受到电荷迁移的影响。在电子迁移的过程中会发生 e⁻ 和 h⁺ 复合, e⁻ 和 h⁺ 的复合速度 ($\sim 10^{-9}$ s) 比表面氧化还原过程 ($10^{-8} \sim 10^{-1}$ s) 快得多^[17],当载流子从催化剂体相转移到催化剂表面时,迁移过程中会在催化剂体相或表面发生复合从而失去参与反应的能力,降低催化活性,发展趋势仍是利用催化剂本身的结构改性抑制载流子重组。

然而,目前的光催化剂仍存在许多不足之处,如太阳能利用率低、CO₂ 吸附性能差、导带电位和价带电位与反应物不匹配、电子空穴对分离效率低等。除 CO₂ 转化率外,其加氢产物的选择性也至关重要。光催化 CO₂ 还原可形成多种产物,如 CO、CH₄、C₂H₄、CH₃OH 和 C₂H₅OH 等,但对反应机理和反应途径的理解和认识仍较缺乏,导致几乎无法控制其产物选择性,到目前为止,影响反应途径和 CO₂ 转化产物分布的因素尚未明确,有必要进行全面的机理研究 (包括实验性研究和基于第一性原理的理论计算研究) 以开发新的光催化剂,为有效捕获广泛太阳能光谱提供更多基础见解。

2 热催化 CO₂ 还原制甲酸

目前较为成熟的热催化 CO₂ 还原反应研究集中于均相催化体系,以 Ru、Rh、Pd、Ir 等贵金属为活性组分的络合物催化体系展开,反应体系中溶剂与碱助剂发挥着重要的作用,且活性高、选择性好,但该类催化剂后续不易分离回收,不能重复利用,且金属络合物的合成制备过程复杂,往往需要在无水无氧等苛刻条件下制备,配体成本高,含磷配体也会造成环境污

染。此外,热催化 CO₂ 还原制备甲酸反应需在高温高压条件下进行,对催化剂的稳定性要求较高,存在活性位点失活的问题。因此,多相催化成为之后的研究

重点,它可以很好的解决催化剂和产物分离及回收再利用的问题,但反应活性低于均相催化体系。目前热催化 CO₂ 还原制备甲酸的一些代表性工作见表 2。

表 2 均相与多相催化体系中 CO₂ 还原制甲酸催化活性Table 2 Catalytic activity of CO₂ reduction to formic acid in homogeneous and heterogeneous catalytic systems

体系	催化剂	溶剂	助剂	温度 T/°C	压力 P/MPa	n(H ₂)/n(CO ₂)	产物	TOF/h ⁻¹	文献
均相催化体系	IrCp*(HBF ₂ -2)Cl ₂	H ₂ O	N(CH ₂ CH ₃) ₃	120	8	1 : 1	甲酸	1 500	[18]
	[(ⁱ PrPNP)Co(CO) ₂] ⁺	乙腈	DBU	80	7	1 : 1	甲酸	5 700	[19]
	Ru(PNN)(CO)(H)	二甘醇二甲醚	K ₂ CO ₃	200	4	3 : 1	甲酸盐	2 200	[20]
多相催化体系	[bpy-CTF-Ru(acac) ₂]Cl	THF	NEt ₃	120	8	1 : 1	甲酸盐	22 700	[21]
	Ru-DBU/Al ₂ O ₃	DMSO	NEt ₃ +KH ₂ PO ₄	80	15	3 : 2	甲酸盐	239	[22]
	Au/SiO ₂ -Schiff	H ₂ O	甲醇	90	8	5 : 3	甲酸酯	1 205.8	[23]
	Ru/LDH	H ₂ O	NaHCO ₃	100	2	1 : 1	甲酸盐	17.3	[24]

注: TOF(Turnover frequency, TOF)表示 CO₂ 的转换频率,即每摩尔活性中心每小时转化的产物物质的量。

由 CO₂ 和 H₂ 直接生成甲酸,方法简便,原子利用率 100%。XU 等^[25] 研究了 CO₂ 加氢转化为甲酸反应体系的热力学参数见表 3。由表 3 中反应 1 可见,ΔH⁰ < 0 是放热反应,其 ΔG⁰ 为正值,这在热力学上是不利的,即使在高温高压下也难以实现甲酸的高效转化。气态

底物 (CO₂ 和 H₂) 转化为液态产物 (HCOOH) 的熵状态不利,采用 2 种策略缓解热力学限制:移去反应产物 (酯化或加入碱类物质中和生成的甲酸),得到甲酸衍生物,使反应正向进行;同时选择适当的反应介质 (水、醇、二甲基亚砷 (DMSO)、离子液体) 增加 CO₂ 的溶解度。

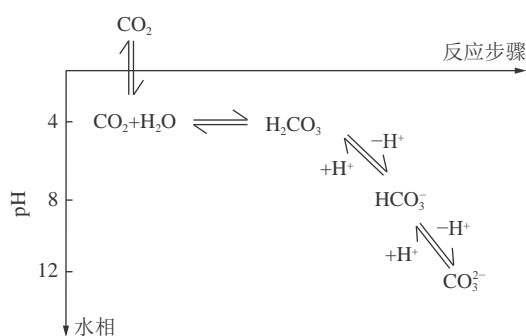
表 3 CO₂ 加氢制甲酸反应体系的热力学参数^[26]Table 3 Thermodynamic parameters of CO₂ hydrogenation to formic acid reaction system^[26]

序号	反应	ΔH ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔG ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)
1	CO ₂ (g)+H ₂ (g)→HCOOH(l)	-31.2	32.9
2	CO ₂ (aq)+H ₂ (g)+H ₂ O→HCOO ⁻ (aq)+H ₃ O ⁺		-4.0
3	CO ₂ (g)+H ₂ (g)+CH ₃ OH(l)→HCOOCH ₃ (l)+H ₂ O(l)	-39.9	
4	CO ₂ (g)+H ₂ (g)+NH ₃ (aq)→HCOO ⁻ (aq)+NH ₄ ⁺ (aq)	-84.3	-9.5
5	CO ₂ (g)+H ₂ (g)→CO(g)+H ₂ O(l)	41.0	29.0
6	CO ₂ (g)+4H ₂ (g)→CH ₄ (g)+2H ₂ O(l)	-259.9	-132.4
7	CO ₂ (g)+2H ₂ (g)→CH ₃ OH(g)+H ₂ O(l)	-137.8	10.7

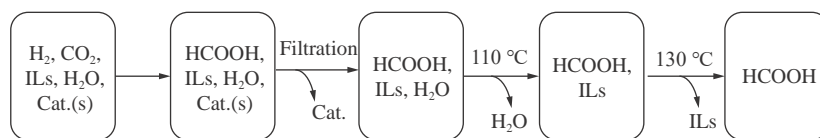
当 CO₂ 加氢反应在水溶液中进行时,热力学上为负的吉布斯自由能 (表 3 中反应 2), ΔG_{298K}⁰ = -4.0 kJ/mol, 由于溶剂化作用, CO₂/H₂ 与甲酸的熵减小^[27]; 无机碱 (KOH、NaOH) 通常用于水相体系^[28-29], 有机碱 (三烷基胺、三乙胺、咪唑) 通常用于形成甲酰胺或“甲酸-碱”的络合物。CO₂ 及其衍生物还原为甲酸盐表现出不同的反应活性,同时证明了目前的催化体系主要是通过碱性水溶液中还原气态 CO₂ 转化的碳酸氢盐来进行的。无机碱与水一起作为溶剂会形成 CO₂ 衍生的多种中间产物 CO₃²⁻、HCO₃⁻、H₂CO₃, 每种物质的浓度以及参与反应的量受它们之间的复杂平衡所控制,对 pH、温度、含水量、碱的性质等反应条件很敏

感,如图 2 所示。同理,有机胺类与水的联合体系也将产生由 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 组成的盐类形成的胺-水-CO₂ 体系。使用醇溶剂 (表 3 中反应 3) 使产物 HCOOH 酯化生成甲酸甲酯,反应平衡向右移动;碱添加剂 (表 3 中反应 4) 存在下进行的反应,形成的甲酸将被碱进一步去质子化,生成甲酸或甲酸/胺络合物,驱动 CO₂ 还原整体反应的进行^[30]。

添加碱性物质的同时遴选合适的催化剂降低实际反应的所需的活化能是反应进行的关键,优化反应条件对于催化反应体系也至关重要^[31],许文娟^[32] 通过热力学实验测得,在 50~500 °C、2~10 MPa 内升高温度、增加压力、提高 H₂/CO₂ 的物质的量比,CO₂ 转

图2 反应平衡与CO₂在水中的溶解过程^[26]Fig.2 Reaction equilibrium and dissolution process of CO₂ in water^[26]

化率增加,但 HCOOH 的收率和选择性随着 T 、 P 的增加而增加,随 H_2/CO_2 物质的量比的增加呈现下降趋势。由于 H_2 和 CO_2 必须从气相扩散到液相,最后扩散到固体催化剂上的活性位点,其中 H_2 被解离为氢化物或质子。氢化物的作用通常被认为是 H 对 CO_2 或吸附的中间体衍生物上的 C 原子进行亲核攻

图3 CO₂加氢产物甲酸、催化剂、离子液体的回收^[33]Fig.3 Recovery of formic acid, catalyst and ionic liquid CO₂ hydrogenation product^[33]

3 光热催化还原 CO₂ 合成甲酸

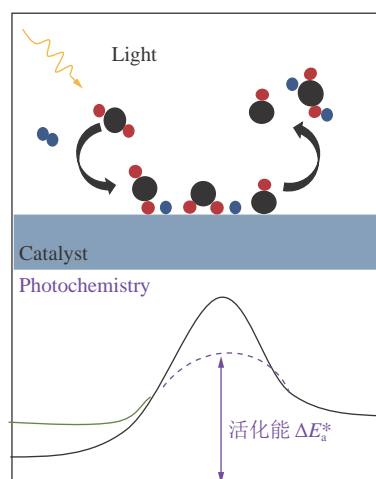
光催化对太阳能利用有限,导致 CO₂ 还原的转化率低,引入热能可以提升电子转移以及反应速率,提高量子产率。结合两者的优势在 CO₂ 还原反应中同时引入光和热可大幅度促进反应发生,甚至超过光催化和热催化活性的总和^[34](图 4)。光热催化剂可以有效利用紫外-可见光激发载流子,调控电子注入位置和 CO₂ 吸附位点有效活化 CO₂,催化剂较高的表面温度可以有效激活活性位点,热提供热量,促进中间体和电荷的转移和转运,加快反应速率。光热催化 CO₂ 还原可以理解为在催化位点上使光反应和热作用同时发生,光反应和热作用之间的电子和反应基团相互耦合促进,从而实现原位协同。

由于光热协同机理的复杂性和研究的难度,一般将光辅助热催化和热辅助光催化分开进行研究,然后对协同过程进行研究。光辅助热催化的特点是热为整个反应的主要驱动力,光则起到提高局部温度的作用。热辅助光是利用光照射诱导载流子,外部加热驱动反应,热能促进光生电子跃迁和快速转移,为 CO₂ 的活化和裂解提供能量。为了达到光热效应,催化剂

击,形成的金属与甲酸盐的中间体^[26]。

碱的使用会导致产物分离问题,使用无机碱时需要酸化过程以分离甲酸,而有机碱存在易挥发、不稳定的问题使产物不易分离。为了解决该体系中存在的障碍,ZHANG 等^[33]使用官能化的离子液体(Ionic Liquids, ILs)作为碱助剂,将钌络合物催化剂分散在 ILs 水溶液中并通入 H_2 和 CO_2 ,催化剂在反应后经过滤回收可重复使用,滤液中含有 ILs、水和甲酸,加热至 110 °C 以快速蒸发水。随后在 130 °C 处通过借助氮气流蒸发甲酸而分离甲酸和 ILs,剩余的 ILs 可直接重复使用,催化剂和 ILs 的分离过程如图 3 所示。对于目前 CO₂ 还原制备甲酸的反应中,不可避免会添加反应介质,改变反应物 CO₂ 的赋存状态以及产物甲酸的存在形式,即使产率提高仍需面对后续产物的酸化问题,且反应介质的添加不可避免的增加反应成本,通过水代替有机/无机介质,简化反应体系及产物的纯化与分离是最具发展前景的方式。

必须能够将太阳能转化为热能,从而提高局部温度,使反应继续进行,同时额外提升反应温度。

图4 光热催化 CO₂ 还原中的光效应与热效应^[9]Fig.4 Role of light and heat in photothermal catalytic CO₂ reduction^[9]

热辅助光催化仍然具有载流子重组、半导体光催化材料较宽的带隙导致光热性能差的缺陷;相较于单一光催化和热催化,光热催化突破 CO₂ 还原反应中的

主要动力学障碍,降低了反应过程的高能垒,反应参数对于还原反应也至关重要,主要体现在对吸附过程和催化活性的影响上;根据不同反应条件选择合适的反应器,使催化剂在光的照射下均匀分散,是获得高产率甲酸的关键步骤。

3.1 提高甲酸选择性及产率的催化剂改性策略

光热催化还原 CO₂ 制备甲酸通常在高温 (200~300 °C)、高压 (2~5 MPa) 和外加光源的条件下进行^[35],因此需要考虑到催化剂的光学特性和热性能以实现高效的光热转化。由于光热催化剂需要与反应气 CO₂ 和 H₂ 直接接触,催化过程中 CO₂ 作为氧化剂得电子转变为含碳化合物,催化剂在决定 CO₂ 转化的活性和选择性方面起着关键作用,一种高效的光热催化剂需要具有较高的表面催化活性和优异的光热转化能力。KURUKI 等^[36]报道了一种 Ru 络合物修饰的氮化碳 (C₃N₄) 催化剂,在三乙醇胺 (TEOA) 存在的情况下,将 CO₂ 还原为 HCOOH,其中 Ru 络合物和 C₃N₄ 分别作用于催化位点和吸光剂。LE 等^[37]采用 [Mn(κ²N¹,N²-tpp)(CO)₃Br] 和 [Ru(bpy)₃]²⁺ 作为催化位点和吸光剂,分别将 TiO₂ 纳米颗粒功能化。制备的 RuII/TiO₂/MnI 催化剂在 470 nm 条件下能将 CO₂ 还原为 HCOOH,选择性 100%,最大周转数 (Turnover number, TON) 达到 27。以 TiO₂、ZnO、Cu₂O 和 BiWO₆ 为半导体,贵金属组分 (Pd、Au、Ag) 为活性位点的催化剂已被广泛用于多相催化中。大多数光热催化剂全光谱吸收效率低,载流子分离性能较差,因此光热功能材料需要具有优异的电导率和 CO₂ 吸附能力。

宏观上来看光热催化反应包括光反应和表面反应 2 个阶段^[38],影响 HCOOH 选择性的因素主要包括光热催化材料自身的本征特性、表面的吸附位点。光热催化 CO₂ 还原制甲酸的催化剂主要由半导体组成,仍然具有光化学以及热催化体系中的问题^[14,39-40]: ① 在光反应过程中光学吸收区域窄,半导体内部电子-空穴复合速度极快,使得用于激活 CO₂ 的有效电子利用率减少,HCOOH 产量较低。② 热催化过程中催化剂的表面特性对 CO₂ 吸附/活化和还原的影响也大大限制了反应体系的还原效率和 CO₂ 的转化率。③ 光热催化剂难以将吸附特性与高光催化活性匹配,导致产量较低。

3.1.1 提高电子-空穴分离程度的方式

为了调节 HCOOH 的选择性,提高光生电子-空穴对的分离效率,增强 CO₂ 分子的活化,进而提高光热催化 CO₂ 还原过程的整体催化性能,本小节重点分析了提高电子-空穴对分离程度的方式。单独的半导体 TiO₂ 或 g-C₃N₄ 等由于具有宽带隙,光生电子效率

低以及可见光利用率低的限制,只能被紫外或近紫外光激发。为了获得更高的光热催化效率,应该有效的分离电子-空穴对,通过表面/界面快速转移电荷以抑制复合,针对第 1 阶段光反应过程的常见强化方法包括异质结构的构建。构建异质结构大体分为半导体-半导体异质结 (简称 S-S)、半导体-金属异质结 (简称 S-M)、半导体-碳异质结 (简称 S-C) 3 类,其中碳材料包括活性炭、碳纳米管、石墨烯,通过将 2 种成分接触后,费米能级相向移动,在两相界面处促使电子-空穴分离,抑制了光生载流子复合,分别在 2 种成分表面发生氧化、还原反应^[41],扩大了光响应范围,其能带结构的改变与分离 e⁻ 和 h⁺ 的原理如图 5 所示 (其中, $h\nu$ 为入射光的能量; E_{CB} 为导带能级; E_F 为费米能级; E_{VB} 为价带能级; E_g 为禁带宽度)。

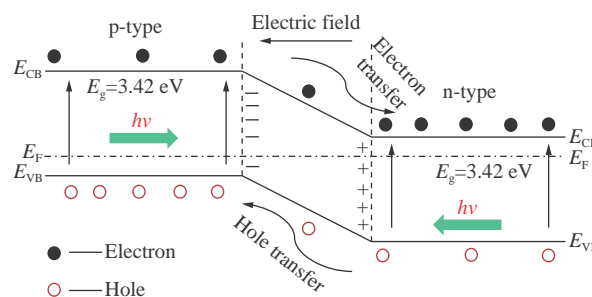


图 5 异质结中能带结构和电子-空穴对分离的示意^[41]

Fig.5 Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation in the heterojunction^[41]

当不同半导体进行复合时,由于带隙结构不同,可使窄带隙半导体敏化宽带隙半导体,在促进电荷分离的同时,耦合不同带隙的半导体还可以增强光吸收,促进表面反应动力学,从而提高光催化效率。半导体-金属异质结是通过在半导体中掺杂金属来优化和改进半导体催化材料,使光催化剂的能带结构形成附加的电子态,从而调整半导体带隙,增强光催化材料对可见光的吸收。唐勇等^[42]制备了 Pt-LaCoO₃ 系列光催化材料,在碘钨灯的照射下光催化 CO₂ 还原为 HCOOH,实验表明,主要产物 HCOOH 的产率是负载 Pt 前的 3 倍,光催化活性提高的原因可能是 Pt 沉积到 LaCoO₃ 表面从而限制了光生电子和空穴的复合。

碳材料-半导体异质结是基于碳材料和半导体的 Fermi 能级和逸出功不同进行构建的,其电子迁移方向是由逸出功较低的半导体流向逸出功较高的碳材料,从而促进光生电子与空穴分离,进而提升了光催化材料的催化性能。石墨烯 (G) 具有大的比表面积,可增强复合材料的 CO₂ 吸附能力,载流子迁移率达到 10⁵ cm²/(V·s),延缓了电子-空穴对的复合^[43]。因此,碳材料与半导体结合成复合催化体系可以拓展半

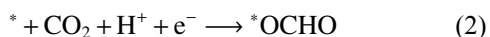
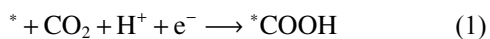
导体的光谱响应范围,降低光催化材料的禁带宽度^[44]。碳材料-半导体在光催化 CO₂ 还原反应中,增强了可见光利用率,提高了 CO₂ 在催化剂表面的吸附能力和产物的选择性,有效避免了半导体自身的团聚问题。

赵志换等^[45]采用浸渍法制备了 p-n 型 TiO₂ 负载钴酞菁 (CoPc/TiO₂) 异质结,在可见光照射下,将 CO₂ 光催化还原为 HCOOH、CH₄ 和 CO,其中 HCOOH 为主要产物,产量最高可达 708.54 μmol/g。ZHAO 等^[46]制备了 CoPc/TiO₂ 异质结,在可见光照射下,进行光催化还原 CO₂ 的反应。结果表明,产物有 CH₃OH、HCHO、HCOOH 等,当 CoPc 质量分数为 0.7% 时,测得的催化活性最强,产物总产量达到 1 714.9 μmol/g,此时 HCOOH 的产量达到 1 487.6 μmol/g。迄今为止,已有多种半导体异质结被报道通过增加太阳光的利用率或改善电子-空穴对的分离/传输来提高光催化效率,然而,目前这方面的研究还不系统,高效稳定的异质结体系有待进一步发展。

3.1.2 调控暴露晶面比例优化光热催化活性

CO₂ 的吸附并转化为 HCOOH 的表面反应对光热催化性能有重要的作用,如果可供 CO₂ 吸附的位点较多,光热催化剂被激发后较为容易的分离 e⁻ 和 h⁺,到达催化剂表面的有效电子数量增多且与 CO₂ 结合,光反应和表面催化反应可以提升整个反应得电子的速率,且对反应路径进行控制,未复合的光生电子与甲酸中间体结合,从而增加 HCOOH 的选择性和 CO₂ 的转化率。通过改变载体暴露晶面比例,可以调节碱性位点的密度以及电子-空穴的分离程度,有利于提高光催化活性^[47]。

PETERSON 等^[48]认为 CO 是通过吸附的 COOH* 中间体产生,而 HCOOH 是通过 OCHO* 中间体产生^[49],且已有文献普遍认可,并进一步阐述了结合能对催化性能的影响。



式中,*为活性组分上的吸附位点。

针对 CO 和 HCOOH 提出了 2 种不同的路径,分别来自单一吸附中间体*COOH 和双齿*OCHO 中间体,通过控制催化剂暴露的晶面调控 CO₂ 的反应路径,进一步提高 HCOOH 的选择性。

MENG 等^[50]首次提出 VIII 族金属具有明显的光热效应,在全太阳光谱中具有非常优异的吸收性能,使反应温度迅速提高到 400 °C 左右,在 400 °C 的光

热温度下,活性金属达到 CO₂ 活化所需的能垒,并促进 CO₂ 的活化和 H₂ 的裂解。CO₂ 转化率高达 93.25%。TiO₂ 具有稳定的晶面结构,被广泛用于 CO₂ 加氢反应的载体,在各种非均相催化剂中,VIII 族金属 Pd 基催化剂是最有前途的催化剂,活性一般比其他金属基催化剂高 1~2 个数量级。ZHANG 等^[47]将 Pd 负载在锐钛矿 TiO₂ 纳米晶上,主要暴露 (100)、(101)、(001) 面,用于 CO₂ 加氢制备甲酸盐,证明 2% 的 Pd/TiO₂(100) 催化剂上具有较高的碱性和相对较多的 Pd 电子分别有助于 CO₂ 和 H₂ 的活化,有利于催化剂活性的提高。HE 等^[51]发现锐钛矿 TiO₂(101) 面在 CO₂ 光化学还原过程中吸附 CO₂ 并促进电子从 TiO₂ 表面转移到 CO₂ 方面起着关键作用,此外该晶面在光激发过程中还能产生和分离电子-空穴对。通常,由于 (101) 面的热力学稳定性较高,大多数锐钛矿型 TiO₂ 晶体会暴露 (101) 面而不是 (001) 面,这有利于 CO₂ 的吸附^[52]。HAN 等^[53]发现 TiO₂ 的 (001) 面的光催化活性更高,这是由于 (001) 面具有活性不饱和 Ti 原子和高密度的活性表面氧原子,需要平衡锐钛矿型 TiO₂ 的 (101) 面吸附效果和 (001) 面的高光催化活性,以获得较高的 CO₂ 光还原效率。此外,共同暴露的晶面可以在单个 TiO₂ 粒子内形成表面同质结,有利于电荷的分离和运输。这些微观研究表明可通过调控暴露晶面比例改变 CO₂ 的反应路径,而 Pd 与 TiO₂ 之间的相互作用,可以稳定 Pd 的结构,抵抗颗粒尺寸的变化,为开发稳定的催化剂提供了一种可行的策略。

3.1.3 使用多孔材料提高 CO₂ 的吸附

除了半导体催化剂外,一些多孔材料如沸石和金属有机框架材料 (MOFs) 也可以用于光催化反应^[54]。MOFs 由无机和有机组分组成,分别对应于金属离子或簇和有机连接体。类似于无机半导体,一些 MOFs 在紫外线或可见光照射下也表现出光催化活性,它们的金属团簇被认为是无机半导体量子点,有机连接体可以作为天线来收集光、激活金属团簇^[55-56]。这种具有超高表面积、孔隙率可调的多孔材料适用于在空腔内捕获小的 CO₂ 分子^[57],商用 TiO₂(P-25) 的表面积只有 35~65 m²/g,与其相比 MOFs 的表面积一般在 100~1 000 m²/g,孔隙率大于 MOFs 晶体体积的 50%^[58]。因此,在这些多孔材料中加入 CO₂ 还原位点是一种很有前途的策略,可以提供一种合适的催化剂结构,在这种结构中 CO₂ 可以被有效地吸附、激活,然后被光生电子还原。各种 MOFs 的优异 CO₂ 吸附能力导致孔道中具有较高的 CO₂ 体积分数,有助于加速转化为产物。WANG 等^[59]研究了 3 种类型的含铁 MOFs 材料包括 MIL-101(Fe)、MIL-53(Fe) 和 MIL-88B(Fe) 上 CO₂

的光催化还原,以乙腈(MeCN)为溶剂,在可见光照射下反应 8 h,3 种 MOFs 将 CO₂ 转化为 HCOOH 的产量分别为 59.0、29.7 和 9.0 μmol。MIL-101(Fe) 上的甲酸产率最高,因为其上的 Fe 位点不仅作为 CO₂ 吸附位点吸附更多的 CO₂(26.4 g/cm³),而且作为氧化还原位点直接参与还原反应,这些结果证实了高 CO₂ 吸附能力有利于光催化性能的提高。

MOFs 之所以优于半导体,是因为它们的光吸收能力很容易调节,通过表面胺功能化,为 CO₂ 提供吸附位点。FU 等^[60]合成了一种 Ti 基 MOF Ti₈O₈(OH)₄(BDC)₆(其中 BDC=苯-1,4-二羧酸酯),并在可见光照射下以三乙醇胺(TEOA)为牺牲剂的乙腈中光催化还

原 CO₂,该 MOF 具有极高的表面积,达到 1 302 m²/g,10 h 后生成 8.14 μmol 甲酸盐。与传统的光催化剂相比 MOFs 固有的多孔性使其具有超高的 CO₂ 吸附能力和光催化活性。除增强 CO₂ 吸附外,MOFs 在某些情况下还能促进电子转移,但也存在高温高压下不稳定的缺点。

3.2 反应条件对光热催化 CO₂ 还原制甲酸性能的影响

文献中报道的用于光催化 CO₂ 加氢制甲酸的光源、催化剂、反应条件和甲酸产率见表 4。总体来看,CO₂ 加氢制甲酸的反应温度在 25~100 °C,压力在 0.1~7.0 MPa。近年研究中甲酸的选择性有明显改善,但 CO₂ 转化率和产率以及 TOF 仍然很低。

表 4 不同反应体系下 CO₂ 还原反应性能

Table 4 Performance of CO₂ reduction reaction under different reaction systems

体系	催化剂	光源	反应条件		产率	TOF/h ⁻¹	文献
			P/MPa	T/°C			
均相	Zr-TCBPE-Ir ^(a)	400 nm,LED;4.9 W/m ²	0.1	80	5.2×10 ⁴ μmol/(g·h)		[61]
	Ru(II)-PNP ^(b)	405 nm,LED;1 050 mW		—	362 μmol		[62]
非均相	TiO ₂	900 W, Xe灯	6.5	25	0.267 μmol/(g·h)		[63]
	g-C ₃ N ₄ /(Cu/TiO ₂)	500 W, Xe灯		25	5 069 μmol/g		[64]
	Pd/TiO ₂	300 W, Xe灯	3.0(H ₂)	25		162.6	[65]
	Ag/SrTiO ₃	UV 250 W, Hg灯		25	3.006×10 ³ μmol/(g·h)		[66]
	CoFe ₂ O ₄	可见光高压Hg灯	0.1	90	8 000 μmol/g		[67]

注: ^(a)为由四苯二甲酸配体和Zr₆O₄(OH)₄二级合成单元通过溶剂热法合成; ^(b)为N,N-双(二苯基膦基)-2,6-二氨基吡啶。

3.2.1 系统能量输入

热辅助光催化 CO₂ 还原制备 HCOOH 需要光反应和热作用在活性位点上同时发生,从而实现光和热在同一反应时间和空间内的原位协同作用。由于体系中光起主要作用,光化学效率描述了吸收的光子将 CO₂ 转化为产物的百分比。光化学效率通常被称为反应的量子产率,量子产率取决于辐射的长度和波长。YOTSUHASHI 等^[68]使用 300 nm 紫外(UV)光进行的 CO₂ 还原实验,获得了 28% 的最大量子产率。在该实验中,2 h 后形成 17 mmol 甲酸。

光的作用体现在光活化上,通过调节电子注入位置和吸附位点,CO₂ 分子被有效活化。随着光照强度的增加,向系统输入的能量不断增加,半导体催化剂表面吸收光子产生更多的光生 e⁻ 和 h⁺,使得更多的光生载流子参与反应。催化剂的传热特性、入射光强度、入射光波长对于催化反应均有一定影响。LU 等^[69]发现 Au/CeO₂ 在光热催化条件下的 CO₂ 转化率约为热催化的 10 倍,这表明光热催化具有很高的催化活性,

并表现出光热协同作用。

3.2.2 反应温度

CO₂ 还原制甲酸为放热反应,在较低温度下有利于反应向正方向进行。CO₂ 还原反应中包括质子和电子转移过程,氢化和脱氧过程,过程中需要断裂 C=O 键,并生成 C—H 键^[70]。CO₂ 裂解需要吸热,高温可以促进该反应,升高温度用以提升反应速率,热能提供部分越过活化能垒的能力^[9]。但考虑到活化 CO₂ 需要吸热,因此选择适当的反应温度不仅有助于提高甲酸的产率和选择性,同时也能有效提高催化剂的活性。

热催化中热量作为唯一能量输入,通常温度在 100~200 °C,在以光催化为主的体系中光源作为主要的能量输入,温度用以提升反应速率,此时,所需的温度大大降低,通常在 25~100 °C。在热辅助光催化 CO₂ 还原制 HCOOH 过程中,热和热反应位点的作用可以极大地促进反应进行,而催化性能主要取决于温度,反应温度的升高会对整个反应体系产生非常大的

影响。YU 等^[71]研究表明,反应温度升高后,电子和空穴从载体表面向 Pt 纳米颗粒的转移速率增加,产物生成速率加快,热量有助于 Pt 裂解 H₂,提高产物的选择性(87.5%)。光热催化制 HCOOH 体系中存在最佳活性温度,当温度升高时,液相中的催化剂颗粒会聚集到一定程度。过高的反应温度会加剧催化剂颗粒的团聚,引起光热催化剂形貌和晶相的变化,为使催化剂与反应物在最佳的操作条件下充分接触,需要选择合适反应设备。

3.3 反应器选择

根据反应条件选择合适的反应器是催化反应顺利进行的前提。目前,常用的光热 CO₂ 加氢制甲酸反应器包括固定床反应器和光热反应釜。

3.3.1 光热反应釜

目前在光热催化 CO₂ 还原制甲酸的反应器中高压反应釜应用最广泛,在传统的热催化 CO₂ 还原制甲酸的反应中,高温高压的条件对温度和压力要求较高,通常需要高压反应釜增大反应体系的压力驱动反应向右进行,增加 CO₂ 的转化率^[72]。高压反应釜结构简单,反应温度适用于 30~300 °C,压力可达到 0.1~20 MPa,能够满足反应体系的要求,在最佳反应条件下甲酸盐的收率可达 100%^[73]。该反应为气液固的复杂多相反应,需要使气相 CO₂ 与 H₂ 溶于液相中,为使反应气体能够充分与催化剂接触,设置了机械搅拌与磁力搅拌。机械搅拌在实验探究的初级阶段用于体积大于 50 mL 的反应釜中,主要依靠电动机驱动螺旋桨搅拌器搅拌,使反应物与催化剂充分混合。ZHANG 等^[73]在 100 mL 高压釜中以胺官能化二氧化硅固定化钌配合物催化 CO₂ 加氢,在温度为 80 °C 的条件下通过机械搅拌使 H₂ 和液态 CO₂ 与催化剂充分混合,制得甲酸的选择性达到 100%,TOF 达到 1 384 h⁻¹。电磁搅拌是通过磁力传动器带动转子对反应物进行搅拌,可以很好的将反应釜内的物质混合。BAVYKIN 等^[74]使用 H₂/CO₂ 的等摩尔气体混合物在 45 mL 的高压釜中,以磁力搅拌进行混合,在高压釜中引入水作溶剂,Ir@CTF 为催化剂激发 CO₂ 还原制甲酸,在 2 MPa,50 °C 操作条件下,TON 达到 29~358。

传统的高压反应釜无法在光热条件下进行 CO₂ 还原实验,需要将其进行改造为光热反应釜,在反应器上加装可以投射光的蓝宝石晶体透光视窗,通过氙灯进行照射,根据不同的反应条件可以更换不同波长和强度的光源。反应物料加入反应器中,在密封的内容积为 50 mL 的釜内使用磁力搅拌装置使反应物与催化剂充分接触。反应后通过气相和液相的取样口取出产物进行分析,固体样品可经离心后回收利用,

图 6 为使用光热反应釜催化 CO₂ 还原制备甲酸的路线。JIN 等^[65]利用太阳能作为驱动力,在配有蓝宝石窗的反应器中,采用 300 W 的 Xe 灯以 Pd/TiO₂ 为催化剂将 CO₂/碳酸氢盐高效转化为甲酸盐,综合了热催化和光催化的优点,利用光热协同效应表现出 30.9% 的光热转换能力和高效的光能利用。

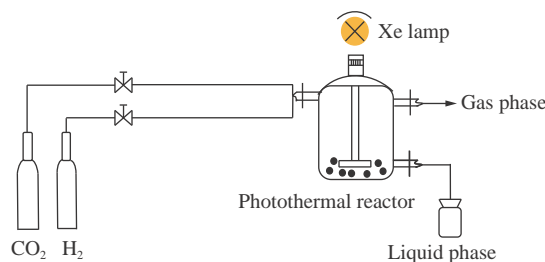


图 6 光热反应釜催化 CO₂ 制甲酸路线

Fig.6 Photothermal reactor catalytic CO₂ to formic acid route diagram

3.3.2 固定床光热反应器

固定床反应器是光热催化 CO₂ 还原最常用的选择,在光热条件下反应物和催化剂可以更好的接触^[75]。固定床具有操作方便并能够很好的分离催化剂和液态产品的优点,但由于 CO₂ 还原制甲酸是放热过程,固定床存在床层温度不均匀现象,局部温度过高会出现催化剂失活的情况。传统固定床加氢反应器又称填充床反应器,是通过装填固体催化剂用以实现加氢操作的一种反应器,主要用于实现气固相反应,典型的反应有 CO₂ 加氢、催化氧化等。在固定床反应器的基础上引入光催化功能,适用于原料为气-气、气-固、气-液的光热化学反应过程。光热固定床反应器主要适用于以光催化为主的非均相反应,可将固体催化剂负载于反应板上,且提供灵活可调的光照方式。光热催化需要在光的照射下由外部热源提供热量提升到一定的反应温度^[76],但大多光热协同固定床反应器的反应管和恒温炉等主要部件都存在不耐高温、不透光和操作不方便等问题,严重影响使用性能。

固定床光热反应器能够执行不同的操作模式,即连续流动和间歇过程,它们之间的区别在于如何收集气体样本以进一步分析。催化剂通常分散并固定在石英^[77]或玻璃纤维^[78]过滤器上,且进料气体 CO₂ 和 H₂ 充分接触并通过催化剂,催化剂不会因原料气的连续流动而发生移动,防止催化剂因磨损而失活。将反应物料 CO₂ 和 H₂ 减压至一定压力后,通过质量流量计按一定流量比混合后通入预热器,由固定床反应器上端进入分别经上、中、下 3 段控温,进入反应器床层进行催化反应,随后取样进行分析^[79]。催化剂被固定在反应器上,保证较大的表面积暴露在光下,如图 7

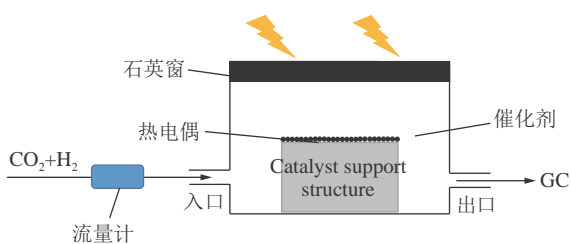
图 7 光热固定床反应器示意^[77]

Fig. 7 Schematic diagram of photothermal fixed bed reactor^[77] 所示^[80]。热量通过外部加热在系统内产生,使用加热炉向系统提供足够的热量,确保反应器保持在固定温度,为催化剂上的反应过程提供稳定的热能,驱动还原反应的进行。

此外,光热固定床反应器能够使光源直接照射在催化剂上,使得暴露的催化剂表面充分吸收光子。同时要求催化剂制备过程中拥有较小的颗粒尺寸,促进光更深的照射在催化剂的活性部位,为原料气与催化剂之间提供更多的接触。CO₂ 还原制备甲酸的反应为高压条件,拥有光热催化条件的固定床反应器可以实现在高压下有效的反应。许文娟^[32]将微型固定床反应器用于 CO₂ 还原合成甲酸的反应,以 γ -Al₂O₃、SiO₂、人造沸石 3 种无机载体顺利负载了 Ru 基催化剂,结果发现人造沸石的活性优于另外 2 种无机载体, HCOOH 的选择性在 0.02%~0.25%,收率介于 0.02%~0.20%。如何进一步提高甲酸的收率、实现小试反应器的工业化应用,还需不断调整反应器有效的将 CO₂ 转化为 HCOOH。

在选择反应器或设计合适的反应器时,光热反应器可分为反应器类型、工作方式和热源 3 个部分,需综合考虑 3 个方面以便将 CO₂ 高效转化为甲酸,由于光热还原 CO₂ 为甲酸的反应在液相介质中进行,反应介质对于光的吸收或折射在反应釜和固定床反应器中的影响还未更好的体现。

4 总结与展望

光热催化 CO₂ 还原制甲酸反应目前产率和选择性均较低,远远没有达到实验室产业化,这是由于用于光热催化的催化剂存在太阳能利用率低、光热转化效率低以及载流子易复合的问题,严重限制了从实验室向产业化发展。光热 CO₂ 还原制备甲酸体系中使用 H₂ 作还原剂时,需要以昂贵的过渡金属为基础,将催化活性位点固定在合适的载体上以开发方便回收利用的催化剂,从而降低成本。因此本文针对催化剂存在的问题以及如何选择最佳操作条件和反应设备进行深入综述。

光热催化 CO₂ 还原制甲酸过程中提高 CO₂ 的转化率和产物 HCOOH 的选择性至关重要,研究具有光热协同作用的光热功能材料是目前最主要的问题。光热催化与光催化不同,由于热的引入,容易引起催化剂形态的改变、结晶的团聚和高温失活。与热催化相比,光热催化剂需要通过精细的形貌和结构控制有效促进载流子的分离。因此,光热催化剂的精细结构与高温失活之间存在矛盾,光热催化 CO₂ 还原过程中高温失活的机理仍有待进一步研究。

参考文献(References):

- [1] JIANG X, NIE X, GUO X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7984–8034.
- [2] 张烈辉, 曹成, 文绍牧, 等. 碳达峰碳中和背景下发展 CO₂-EGR 的思考[J]. *天然气工业*, 2023, 43(1): 13–22.
ZHANG Liehui, CAO Cheng, WEN Shaomu, et al. Thoughts on the development of CO₂-EGR under the background of carbon peak and carbon neutrality[J]. *Natural Gas Industry*, 2023, 43(1): 13–22.
- [3] KONG T T, JIANG Y W, XIONG Y J. Photocatalytic CO₂ conversion: What can we learn from conventional CO₂ hydrogenation?[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(18): 6579–6591.
- [4] LI W H, WANG H Z, JIANG X, et al. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(14): 7651–7669.
- [5] CHEN X, LIU Y, WU J W. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 483: 110716.
- [6] MORET S, DYSON P J, LAURENCZY G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4017.
- [7] 徐美同. 甲酸生产工艺技术比较及市场应用分析[J]. *化学工程与装备*, 2008(1): 56–59.
XU Meitong. The production technology and market analysis of formic acid[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2008(1): 56–59.
- [8] GARG S, LI M R, WEBER A Z, et al. Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 1511–1544.
- [9] GHOUSSEUB M, XIA M, DUCHESNE P N, et al. Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1122–1142.
- [10] WANG Z J, SONG H, LIU H, et al. Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: Status and prospects[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(21): 8016–8035.
- [11] LI X, LIN R, NI G, et al. Three-dimensional artificial transpiration for efficient solar waste-water treatment[J]. *National Science Review*, 2018, 5(1): 70–77.

- [12] NANDAL N, JAIN S L. A review on progress and perspective of molecular catalysis in photoelectrochemical reduction of CO₂[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 451: 214271.
- [13] HABISREUTINGER S N, SCHMIDT-MENDE L, STOLARCZYK J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(29): 7372–7408.
- [14] PAN H Q, HEAGY M D. Photons to formate: A review on photocatalytic reduction of CO₂ to formic acid[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2422.
- [15] HALMANN M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. *Nature Communications*, 1978, 275: 115–116.
- [16] CHANG X, WANG T, GONG J. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts[J]. *Energy Environmental Science*, 2016, 9(7): 2177–2196.
- [17] CAI S C, CHEN J, LI Q, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction with photothermal effect by cooperative effect of oxygen vacancy and Au cocatalyst[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14221–14229.
- [18] HELTZEL J M, FINN M, AINEMBABAZI D, et al. Transfer hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate from glycerol under aqueous conditions[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(48): 6184–6187.
- [19] SPENZOS A Z, BARNES C L, BERNSKOETTER W H. Effective pincer cobalt precatalysts for lewis acid assisted CO₂ hydrogenation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(16): 8225–8233.
- [20] HUFF C A, SANFORD M S. Catalytic CO₂ hydrogenation to formate by a ruthenium pincer complex[J]. *Acs Catalysis*, 2013, 3(10): 2412–2416.
- [21] GUNASEKAR G H, SHIN J, JUNG K D, et al. Design strategy toward recyclable and highly efficient heterogeneous catalysts for the hydrogenation of CO₂ to formate[J]. *Acs Catalysis*, 2018, 8(5): 4346–4353.
- [22] ZHANG W, WANG S, ZHAO Y, et al. Hydrogenation of scCO₂ to formic acid catalyzed by heterogeneous ruthenium (III)/Al₂O₃ catalysts[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(5): 555–557.
- [23] LIU Q, YANG X F, LI L, et al. Direct catalytic hydrogenation of CO₂ to formate over a Schiff-base-mediated gold nanocatalyst[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1407.
- [24] MORI K, TAGA T, YAMASHITA H. Isolated single-atomic Ru catalyst bound on a layered double hydroxide for hydrogenation of CO₂ to formic acid[J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(5): 3147–3151.
- [25] XU X D, MOULIJN J A. Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(2): 305–325.
- [26] SUN R, LIAO Y, BAI S-T, et al. Heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to formic acid/formate: From nanoscale to single atom[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1247–1285.
- [27] JESSOP P G, JOÓ F, TAI C C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(21-24): 2425–2442.
- [28] TANAKA R, YAMASHITA M, NOZAKI K. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-pincer complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(40): 14168–14169.
- [29] HULL J F, HIMEDA Y, WANG W-H, et al. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(5): 383–388.
- [30] JESSOP P G, IKARIYA T, NOYORI R. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(2): 259–272.
- [31] XU Z, MCNAMARA N D, NEUMANN G T, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to formic acid with silica-tethered iridium catalysts[J]. *Chemcatchem*, 2013, 5(7): 1769–1771.
- [32] 许文娟. Ru基催化剂连续催化二氧化碳加氢合成甲酸的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- XU Wenjuan. Study on Ru catalytic hydrogenation of carbon dioxide for direct synthesis of formic acid in consecutive reaction[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [33] ZHANG Z, XIE Y, LI W, et al. Hydrogenation of carbon dioxide is promoted by a task-specific ionic liquid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 120: 1143–1145.
- [34] ZHAO Y, GAO W, LI S, et al. Solar- versus thermal-driven catalysis for energy conversion[J]. *Joule*, 2019, 3(4): 920–937.
- [35] BEHRENS M, STUDDT F, KASATKIN I, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts[J]. *Science*, 2012, 336: 893–897.
- [36] KURIKI R, SEKIZAWA K, ISHITANI O, et al. Visible-light-driven CO₂ reduction with carbon nitride: enhancing the activity of ruthenium catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(8): 2406–2409.
- [37] LE-QUANG L, STANBURY M, CHARDON-NOBLAT S, et al. Immobilization of Mn(i) and Ru(ii) polypyridyl complexes on TiO₂ nanoparticles for selective photoreduction of CO₂ to formic acid[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55: 13598–13601.
- [38] 佟振伟, 钟振成. 光催化CO₂转化研究综述[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(6): 91–102.
- TONG Zhenwei, ZHONG Zhencheng. Review on photocatalytic CO₂ reduction reaction[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(6): 91–102.
- [39] WANG Z, YANG Z, KADIROVA Z C, et al. Photothermal functional material and structure for photothermal catalytic CO₂ reduction: Recent advance, application and prospect[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 473: 214794.
- [40] VERMA P, ZHANG S, SONG S, et al. Recent strategies for enhancing the catalytic activity of CO₂ hydrogenation to formate/formic acid over Pd-based catalyst[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 54: 101765.
- [41] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic per-

- formances[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5234.
- [42] 唐勇, 贾立山, 方维平, 等. Pt沉积对LaCoO₃光催化还原二氧化碳活性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(4): 672–680.
TANG Yong, JIA Lishan, FANG Weiping, et al. Effect of platinum deposition on photocatalytic activity of LaCoO₃ for reduction of dioxide[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 27(4): 672–680.
- [43] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *American Chemical Society*, 2008, 8(3): 902–907.
- [44] 杭智军, 韩生, 于娜, 等. 石墨烯基复合材料在光催化中的应用[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(7): 200–202.
HANG Zhijun, HAN Sheng, YU Na, et al. Application of graphene composite materials in photocatalysis[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(7): 200–202.
- [45] 赵志换, 范济民, 王志忠. 温和条件下CoPc/TiO₂光催化还原CO₂[J]. *精细化工*, 2006, 23(1): 54–57.
ZHAO Zhihuan, FAN Jimin, WANG Zhizhong. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over CoPc/TiO₂ under mild conditions[J]. *Fine Chemicals*, 2006, 23(1): 54–57.
- [46] ZHAO Z, FAN J, XIE M, et al. Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO₂ under visible light irradiation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2009, 17(11): 1025–1029.
- [47] ZHANG J, LIAO W, ZHENG H, et al. Morphology-engineered highly active and stable Pd/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation into formate[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 405: 152–163.
- [48] PETERSON A A, ABILD-PEDERSEN F, STUDDT F, et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(9): 1311–1315.
- [49] YOO J S, CHRISTENSEN R, VEGGE T, et al. Theoretical insight into the trends that guide the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(4): 358–363.
- [50] MENG X G, WANG T, LIU L Q, et al. Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 53(43): 11478–11482.
- [51] HE H, ZAPOL P, CURTISS L A. A theoretical study of CO₂ anions on anatase (101) surface[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21474–21481.
- [52] LIU S, YU J, JARONIEC M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11914–11916.
- [53] HAN X, KUANG Q, JIN M, et al. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3152–3153.
- [54] ZHANG T, LIN W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5982–5993.
- [55] DONG M, GU J X, SUN C Y, et al. Photocatalytic reduction of low-concentration CO₂ by metal-organic frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(73): 10114–10126.
- [56] WANG H, ZHU Q L, ZOU R, et al. Metal-organic frameworks for energy applications[J]. *Chem*, 2017, 2(1): 52–80.
- [57] GARGIULO N, PEPE F, CAPUTO D. CO₂ adsorption by functionalized nanoporous materials: A review[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(2): 1811–1822.
- [58] XIONG M, GAO Z, QIN Y. Spillover in heterogeneous catalysis: new insights and opportunities[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 3159–3172.
- [59] WANG D, HUANG R, LIU W, et al. Fe-based MOFs for photocatalytic CO₂ reduction: Role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(12): 4254–4260.
- [60] FU Y, SUN D, CHEN Y, et al. An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(14): 3364–3367.
- [61] HU X, CHEN P, ZHANG C, et al. Energy transfer on a two-dimensional antenna enhances the photocatalytic activity of CO₂ reduction by metal-organic layers[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(65): 9657–9660.
- [62] RICHESON D, HAMEED Y, RAO G K, et al. Visible light photocatalytic reduction of CO₂ to formic acid with a Ru catalyst supported by an unprecedented ligand array[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(15): 3453–3457.
- [63] KANECO S, KURIMOTO H, OHTA K, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium[J]. 1997, 109(1): 59–63.
- [64] ADEKOYA D O, TAHIR M, AMIN N A S. g-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 18: 261–274.
- [65] JIN B, YE X, ZHONG H, et al. Light-driven hydrogenation of bicarbonate into formate over nano-Pd/TiO₂[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2020, 8(17): 6798–6805.
- [66] SUI D, YIN X, DONG H, et al. Photocatalytically reducing CO₂ to methyl formate in methanol over Ag loaded SrTiO₃ nanocrystal catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(10): 1202–1210.
- [67] 许普查, 薛丽梅, 孙杨, 等. 尖晶石CoAl₂O₄光催化还原CO₂的研究[J]. *广州化工*, 2010, 38(5): 150–152.
XU Pucha, XUE Limei, SUN Yang, et al. Study on photocatalysis reduction of CO₂ using spinel CoAl₂O₄[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 38(5): 150–152.
- [68] YOTSUHASHI S, HASHIBA H, DEGUCHI M, et al. Highly efficient photochemical HCOOH production from CO₂ and water using an inorganic system[J]. *Aip Advances*, 2012, 2(4): 042160.
- [69] LU B, QUAN F, SUN Z, et al. Photothermal reverse-water-gas-shift over Au/CeO₂ with high yield and selectivity in CO₂ conversion[J].

- Catalysis Communications, 2019, 129: 105724.
- [70] JI Y F, LUO Y. New mechanism for photocatalytic reduction of CO₂ on the anatase TiO₂(101) surface: the essential role of oxygen vacancy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(49): 15896–15902.
- [71] YU F, WANG C, MA H, et al. Revisiting Pt/TiO₂ photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO₂[J]. Nanoscale, 2020, 12(13): 7000–7010.
- [72] 马秋艳, 尹兆明, 马文良, 等. 超临界二氧化碳高压反应釜釜体及密封结构研究[J]. 液压气动与密封, 2019, 39(2): 4–8.
MA Qiuyan, YIN Zhaoming, MA Wenliang, et al. Study on the autoclave body and seal structure of supercritical carbon dioxide autoclave[J]. Hydraulics Pneumatics & Seals, 2019, 39(2): 4–8.
- [73] ZHANG Y P, FEI J H, YU Y M, et al. Silica immobilized ruthenium catalyst used for carbon dioxide hydrogenation to formic acid (I): the effect of functionalizing group and additive on the catalyst performance[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(10): 643–646.
- [74] BAVYKINA A V, ROZHKO E, GOESTEN M G, et al. Shaping covalent triazine frameworks for the hydrogenation of carbon dioxide to formic acid[J]. Chemcatchem, 2016, 8(13): 2217–2221.
- [75] FAN W K, TAHIR M. Recent developments in photothermal reactors with understanding on the role of light/heat for CO₂ hydrogenation to fuels: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131617.
- [76] KIM C, LEE H. Light-assisted surface reactions on metal nanoparticles[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(15): 3718–3727.
- [77] QI Y, JIANG J, LIANG X, et al. Fabrication of black In₂O₃ with dense oxygen vacancy through dual functional carbon doping for enhancing photothermal CO₂ hydrogenation[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(22): 2100908.
- [78] KONG N, HAN B, LI Z, et al. Ruthenium nanoparticles supported on Mg(OH)₂ microflowers as catalysts for photothermal carbon dioxide hydrogenation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(3): 3028–3033.
- [79] 曾妮. 二氧化碳加氢合成甲酸应用基础研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
ZENG Wei. Preparation and evaluation of copper-based catalyst for formic acid synthesis via CO₂ hydrogenation[D]. Nanning: Guangxi University, 2011.
- [80] OLIVO A, GHEDINI E, PASCALICCHIO P, et al. Sustainable carbon dioxide photoreduction by a cooperative effect of reactor design and titania metal promotion[J]. Catalysts, 2018, 8(1): 41.