



移动扫码阅读

张泽凯,章鼎,刘华彦,等. 光热催化 CO₂还原过程的研究进展[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6):1-9.ZHANG Zekai, ZHANG Ding, LIU Huayan, et al. Progress in photothermal catalysis of CO₂ reduction[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6):1-9.

光热催化 CO₂ 还原过程的研究进展

张泽凯,章 鼎,刘华彦,朱秋莲,卢晗锋*

(浙江工业大学 化工学院工业催化学科催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

摘要:光催化还原 CO₂ 作为一种负碳排放技术,单纯用光作为驱动力的 CO₂ 光催化还原效率较低。光热协同催化还原是当前的研究热点,但目前学术界对光热催化的概念的理解并不一致。一种观点认为:光热催化是利用催化剂的表面等离子体共振热效应产生热电子促进 CO₂ 还原;另一种观点认为:光热催化分别利用光和热作为驱动力,通过提升反应体系温度促进 CO₂ 还原。为了进一步解析光热催化的概念,本文从三个不同的角度(以表面等离子体效应为基础的光热催化、以光热共同作为驱动力的光热催化还原 CO₂、过程强化角度下的光热催化还原 CO₂)对文献进行了总结与梳理。

关键词:人工光合作用;光热催化;过程强化;等离子体效应;反应条件**中图分类号:**X382**文献标识码:**A**文章编号:**1006-8759(2021)06-0001-09

Progress in photothermal catalysis of CO₂ reduction

ZHANG Zekai, ZHANG Ding, LIU Huayan, ZHU Qiulian, LU Hanfeng*

(Institute of Catalytic Reaction Engineering, Department of Industrial Catalysis, School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: CO₂ photoreduction is a negative carbon emission technology. The efficiency of CO₂ photoreduction using sunlight is relatively low. Photo-thermal synergistic catalytic reduction of CO₂ has been the research hotspot in recent years. However, the concept of photothermal catalysis has different understandings. One view is that photothermal catalysis is referring to using the surface plasmon resonance thermal effect of the catalyst to generate hot electrons to promote CO₂ reduction. Another view is that photothermal catalysis is referring to promoting the CO₂ photoreduction by increasing the reaction temperature using light and heat as the driving force. In order to further analyze the concept of photothermal catalysis, the recent papers were summarized and analyzed from the following three different angles: photothermal catalysis based on surface plasma effect, photothermal catalytic reduction of CO₂ using light and heat as the driving force, and photothermal catalytic reduction of CO₂ with process intensification.

Key Words: Artificial photosynthesis; Photothermal catalysis; Process intensification; Plasma effect; Reaction conditions

0 前 言

在 21 世纪的第 3 个十年,随着极端天气的增加,全世界对碳中和的关注也日益加强^[1]。研发

用太阳能等可再生能源替代化石能源作为驱动力的反应过程,成为催化等领域的热点课题。而在这些反应过程之中,利用太阳能在催化剂作用下将 CO₂ 与水反应生成碳氢化合物,既可以减少 CO₂

收稿日期:2021-08-30;责任编辑:金丽丽

基金项目:国家自然科学基金(NSFC21676255)

第一作者简介:张泽凯(1978-),男,江苏泗洪人,博士,副教授,目前主要从事 CO₂ 光催化还原等工作。E-mail: zzk@zjut.edu.cn

通讯作者简介:卢晗锋(1977-),男,浙江东阳人,博士,教授,主要从事气态分子吸附和催化转化研究。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

排放,又可以得到太阳能燃料,是实现碳中和的最为直接和有力的反应过程之一。这个过程类似于植物的光合作用,也称人工光合成^[2-3]

人工光合成虽然有着格外重大的价值,但客观来说,所处的研究阶段还比较早,太阳能转化效率和碳氢化合物的生成速率都非常低。这个结果的形成主要有如下原因,首先太阳能能量密度过低(1 kW/m^2),不能与化石燃料相比。其次,即使是如此有限的太阳能能量密度,普通光合成催化剂能够利用的通常也只有短波光线,只占太阳光谱一小部分。为了能够更多利用太阳光线,开发宽光谱吸收催化剂,将催化剂吸收范围从紫外区延伸到可见光区,是这几十年来科学家孜孜以求的目标^[4-5]。

不过,虽然在催化剂吸收范围上取得了明显进展,但是距离研究目标还是稍显不够,为了加快推进研究水平的提高,近几年一种新的研究思路被提了出来,从另一种角度来利用长波光线。

顾名思义,光催化是光作为驱动力,其科学基础是光电效应,即利用光子含有的能量,将半导体催化剂中处于价带的电子激发到导带,形成自由电子和空穴对($e^- - h^+$ pairs),然后电子与反应物作用,实现化学反应。导带与价带之间的宽度决定了能够利用的光线波长,即只有短于这个波长的光子才有足够的能量激发。这就是研究者们要拓宽光波吸收范围的原因,目的是获得更多的电子。但是,不是所有的电子都能得到利用,大量的($>90\%$)的电子实际上在传输过程中会与空穴重新复合,转变为热能损失。围绕如何利用这部分热量,产生了光热催化的思路。毕竟以热作为驱动力的热催化,一直是工业化学反应的主流。

因此,我们以“photothermal”和“catalysis”作为关键词,时间范围选择近 10 年,在 Web of Science 网站上进行检索,共查询到约 500 篇论文,可见光热催化已经得到了一定的发展。但是,当阅读这些论文的时候会发现,光热(Photothermal)不是一个新词,针对光热转换和利用的研究是极其广泛和深入的,这可能是因为光能本来很容易转化为热能。不仅如此,即使在光热催化领域,虽然很多研究都使用了光热催化这一概念,其实质内容也是存在明显差别的,具体如图 1 所示。在这些论文中,有 2/3 以上所讨论的光热催化还原 CO_2 ,是利用了某些具有表面等离子体共振效应的金属作为催化剂,在表面局部形成高温电场,释放

出热电子,促进催化反应进行。还有一部分是指的用光热催化治疗癌症肿瘤,不在我们讨论范围;只有很少一部分是研究的以光能和热能分别作为驱动力协同促进反应进行。这种情况对于研究者来说,是很容易引起困扰的。一个注重以光和热作为反应驱动力(Driving force)研究的研究者会迷惑于为什么许多论文讨论的实际上是新型催化材料。

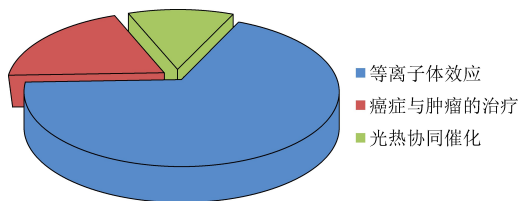


图 1 近十年来 Web of Science 中光热催化的论文分布

Fig.1 Distribution of papers on photothermal catalysis in Web of Science in the recent 10 years

实际上,在此之前也已经有部分学者注意到了这个问题。比如加拿大的 Ozin 教授^[6]认为,光热催化是介于光热化学和光电化学之间的交集,而 Colmenares 等人^[7]则将光热催化调了个顺序称为热-光催化(Thermo-photocatalysis),以显示其中的区别。但更多的文章则依旧认同将具有局域表面等离子体共振效应(LSPR)的光催化过程称为光热催化,如 Gascon 教授^[8]。因此,目前需要更多研究者的关注,来共同规范光热催化这一概念。本文拟对当前光热催化所包含的具体内容和概念进行初步的分析,期望能够对相关领域研究人员起到一定参考作用。

1 以表面等离子体效应为基础的光热催化

局域表面等离子共振(Local Surface Plasma Resonance, LSPR)是指当光线入射到由贵金属构成的纳米颗粒上时,如果入射光子频率与贵金属纳米颗粒或金属传导电子的整体振动频率相匹配时,纳米颗粒或金属会对光子能量产生很强的吸收作用^[9],从而使等离子体纳米颗粒表面的电场最大化,产生所谓“热点”。除了增强电场外,储存在纳米颗粒表面等离子体中的能量会通过几种不同途径衰减,如辐射损耗和非辐射损耗路径。非辐射损耗过去被认为是影响等离子体性能的一个缺点,但现在这种性质却找到了新的科学技术应用领域。例如,非辐射衰变可以实现局部加热,因为电子动能可以传递给金属晶格声子。等离子体诱导加热效应已经被用于癌症的光热治疗,并

且已经扩展到环境修复、太阳能蒸汽发电以及光热催化还原 CO₂ 等催化过程^[8]。

金、银、铂等贵金属纳米粒子均具有很强的局域表面等离子体共振效应^[9]。局域表面等离子体共振衰变产生的热电子比直接光激发产生的电子具有更高的能量^[10-11]，这些高能电子可以在内部松弛，并通过环境的局部加热耗散能量，从而对材料产生热效应^[12-14]。

利用这些金属颗粒的 LSPR 效应，吸收长波光线产生热电子，然后生成的热电子或者参加反应，或者重合湮灭在局部产生高温参与反应。以 Co/TiO₂ 光热催化制备碳氢化合物为例，其基本原理示意图如图 2。其中半导体 (TiO₂) 作为光催化剂，CoO_x 作为热催化剂，在光热耦合条件下，水经过光催化过程分解为 H⁺ (H) 和 O₂，H⁺ (H) 迁移到热催化剂 CoO_x 上，与 CO₂ 发生加氢反应，生成各种碳氢化合物。该体系的性能优劣取决于光催化剂和热催化剂的性能以及他们之间的耦合效应^[15]。

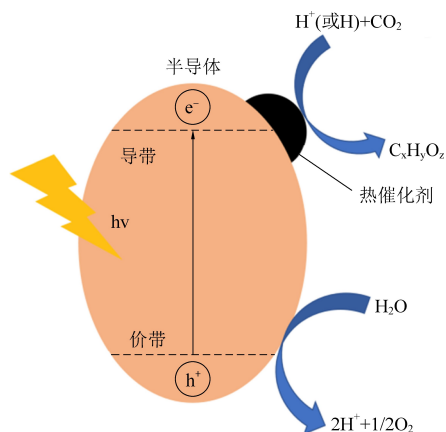


图 2 采用光热催化制备碳氢化合物的基本原理示意图^[15]

Fig.2 Schematic diagram of basic principle of preparation of hydrocarbons by photothermal catalysis^[15]

这种观点代表了目前光热催化还原 CO₂ 领域的主流，该领域的研究者目前主要集中于新材料的寻找，比如研发出吸光效率更高的金属颗粒等。Boyd 等人^[16]描述了使用嵌入 20 nm 直径 Au NPs 的流动式微流控通道反应器进行乙醇的催化蒸汽重整。在 Au NPs 的共振频率下用低功率激光照射乙醇-水混合物后，作者可以观察到与 CO 对应的气体产物的形成，二氧化碳和氢气。这些结果证明了等离子体辅助生热驱动吸热反应的可能性。

Xu 等人^[17]还描述了一种基于等离子体 NPs 和 MOF 的用于光热催化环缩合反应的混合核-壳分层纳米结构，通过对 Cu₇S₄ 空心微球的 LSPR 吸

收，壳层对环缩合反应的转化率得到提高。在近红外辐照下，Cu₇S₄ 的等离子体光热核产生高温，并有效地将热量传递到含 ZIF-8 的催化壳酸碱路易斯活性位点。这使得环缩合反应的催化活性比黑暗条件下提高了 4 倍。

Ozin 等人^[18]报道了使用垂直排列的 SiNWs 作为 In₂O₃(OH)_y 基气相光催化剂的活性载体，通过 RWGS 反应将 CO₂ 还原为 CO 的影响。这些杂化的纳米结构材料比单独使用 In₂O₃(OH)_y 颗粒能更多地利用太阳光谱。此外，在 SiNW 阵列上均匀地包覆 In₂O₃(OH)_y 纳米粒子可以显著提高光催化还原 CO₂ 的速率，这归因于减少了反射损耗和提高了 SiNW 阵列内的光收集效率。In₂O₃(OH)_y 纳米粒子在 SiNW 上的分布可以促进 SiNW 载体向 In₂O₃(OH)_y 纳米粒子的传热。

2 以光和热共同作为驱动力的光热催化还原 CO₂

不难看出，前一种光热催化实质上是借助等离子体效应，实现对光线的更多吸收并产生更多的热电子，主要仍由光作为驱动力，反应也仍由产生的电子作进一步驱动。而另一种观点是，光和热分别作为驱动力。

太阳光可与聚光器结合使用，从而产生高温热量；这样产生的热量可通过热化学将二氧化碳和水转化为太阳能燃料，如图 3。利用聚光器的例子可以追溯到 2 000 年前，传说阿基米德用镜子聚集太阳光的方法摧毁了罗马舰队。今天的聚光技术可以达到 2 000 °C 以上的高温，得到的热量可以发电，形成光热发电技术；可以蒸发淡化海水，形成海水淡化技术；当然也可以用于热重整以及一

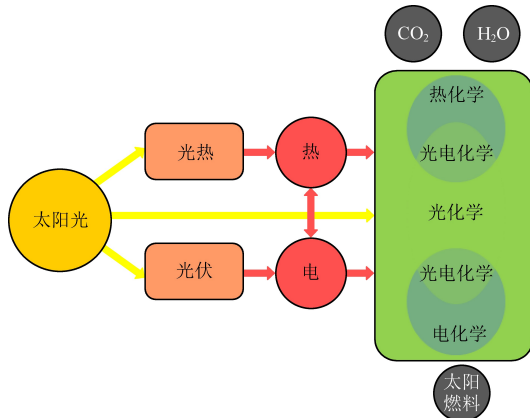


图 3 不同太阳能转化为太阳能燃料的路径流程图

Fig.3 Different conversion flow chart of solar energy to solar fuels

系列催化反应,以及热催化还原 CO_2 。而把热化学过程与光化学过程耦合起来,如图 3 所示,就得到了光热化学和光热催化过程。在这个光热催化概念下,除了光强,同时要关心的是催化体系的反应温度的影响。

Zhao 等^[19]通过溶胶凝胶法成功合成了 LaNi-CoO_3 钙钛矿,并研究了其光热催化还原 CO_2 性能。钙钛矿纳米颗粒的光热效应对改善光催化性能起了重要的控制作用。升高温度显著提高了热催化活性,光热过程结合了光化学和热化学的优势,能够促进载流子的形成,同时又能抑制载流子的复合,从而促进和支持反应体系提供高效的反应速率。在 $350\text{ }^\circ\text{C}$,可见光照射(光-热)条件下,催化剂对 CO_2 还原表现出的性能比热-热条件下的高出数倍。

Li 等人^[20]制作了一个光热转换装置,解决了在弱太阳辐射情况下,光热催化体系温度过低而不能实现环境光驱动 CO_2 甲烷化反应的问题。加入了既能吸收整个太阳光谱又能产生少量热辐射的选择性吸光剂。在弱太阳辐射下产生高温,该温度是传统光热催化系统的三倍,成功推进了弱太阳光驱动的光热 CO_2 甲烷化反应。

Song 等人^[21]用廉价的市售 Fe_3O_4 为前驱体,采用简单的加氢/碳化法制备了一系列的铁基催化剂。在氙源灯光($200\sim 1\,000\text{ nm}$)下,评估了 Fe_3O_4 、 Fe_3C 和其他具有不同氢化/碳化程度的相关铁基催化剂在 CO_2 光热转化中的催化性能。从下图能看出 Fe_3C 催化剂可以通过调控辐照时间来改变产物的选择性。然而,在较低的光照强度下, Fe_3C 催化剂上烃类的产率和选择性降低,这是由于弱热效应导致催化剂床层温度降低所致。根据这些结果,可以合理地推断,光照下,Fe 基催化剂的光热效应是 CO_2 转化的主要驱动力。

3 过程强化角度下的光热催化还原 CO_2

以等离子体效应为基础的光热催化,和以热量作为驱动的光热催化,可能都是不够完整的,因为更多的集中于对催化剂的研究。而从反应工程和反应动力学的角度来看,光热催化只是对部分反应条件即反应温度的重视。从 CO_2 还原反应动力学方程来看^[22-23]。

$$-r_{\text{CO}_2} = k(T)k_g I^\alpha \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2}}{k_{\text{recomb}}(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^2}$$

反应速率受到光强,温度和压力等条件的影

响,某种程度上可以说,从来就不存在单独的光催化,而只有光热协同催化。即使光催化反应在室温下即能够进行,但是室温并不代表着分子不进行热运动就可以反应。光催化反应天然就是光热催化反应,对光强和温度的改变都可能导致反应速率的变化。当从光强和温度以及压力等参数考虑反应的时候,也许就可以不单独称光热催化,而将这归于反应过程和条件的强化,或者说过程强化。这个过程中,强化的不只是温度,还可以是压力,光强等。特别是在采用聚光技术时,光强,压力和温度是一起上升的,变化的是整个环境。如同 C.A. Ggrimes 所说^[11],聚光下的气相反应,天然就是 CO_2 与 H_2O 反应的良好环境。而温度以外,对反应光强和压力的 CO_2 还原研究为数实际上也不少。

Rossetti 等人^[24]发明了一种新型的光反应器,在高压(20 bar)下,提高二氧化碳在液体溶液中的溶解度,从而提高二氧化碳和水反应生成燃料气体的产率。作者选用负载有质量比 0.1% Au 的 TiO_2 催化剂,在发射波长为 $245\sim 364\text{ nm}$ 的 125 W 中压汞灯照射。

在 20 bar , $85\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行实验,可以获得复杂的气体混合物,包括了体积比 $6\%\text{H}_2$, 体积比 $0.6\%\text{CH}_4$ 和不同的液相 C1-C2 产物,液相中观察到的有机产物的最大生成率约为 $110\text{ g Ch} \cdot \text{Kg}_{\text{cat}}^{-1}$ 。相对于气相产物,目前的结果比 M.Anpo 等人^[25]报道的结果高出两个数量级,作者报道的液态和气态燃料在如此高的生产率下的联合生产从未被报道过,证实了高压方法改善 CO_2 光还原的有效性。

压力的增加使得液相中的 CO_2 浓度增加,并有利于形成主要以 CH_3OH 和 HCOOH 形式存在的液体燃料,尽管有时可能获得更复杂的产品混合物。

Rossetti 等人^[26]在之前的高压反应器的基础上进行了进一步的实验,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下运行时,计算出饱和时的 CO_2 摩尔分数在 1 bar 时约为 0.01 ,在 7 bar 时约为 10% ,在 20 bar 时约为 35% 。这反过来又增加了吸附在催化剂表面的反应物的量,克服了液相反应的一个限制。吸附 CO_2 的增加会影响反应速率,从而导致不同的产物分布。在更高的压力下,液相产物的形成比连续的光成形路径更有利于 H_2 (如图 4)。最终,作者得出结论,增加压力有利于有机还原产物在液相中的积累,而

在中压下有利于气相产率,说明了压力对光催化反应有着重大影响。

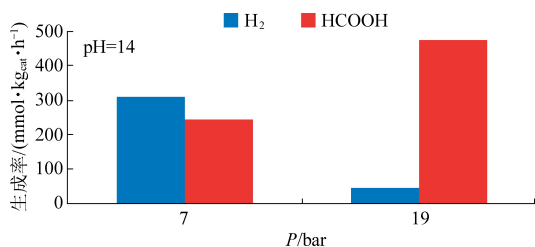


图4 不同压力下的 H₂ 和 HCOOH 生成率

Fig.4 H₂ and HCOOH yields under different pressures

Ouyang 等人^[27]制备了一系列负载在不同载体上的 Fe₅C₂ 催化剂,比较他们在光热 FTS 的催化活性。该催化反应在不锈钢反应室中进行,在光热之前,用机械泵将反应室完全排空三次。采用 300 W 氙灯作为光源驱动光热催化反应,通过控制器的输出电流,将催化反应的温度控制在 340 ℃。图 5 展示了 Fe₅C₂/α-Al₂O₃ 在不同光强度下的催化性能。随着光强从 6.28 w/cm² 增加到 7.03 w/cm²,CO 转化率从 31.6% 增加到 71.2%,而低碳烯烃的选择性从 51.5% 下降到 41.4%,说明了光照强度也是影响产物产率和选择性的重要因素。

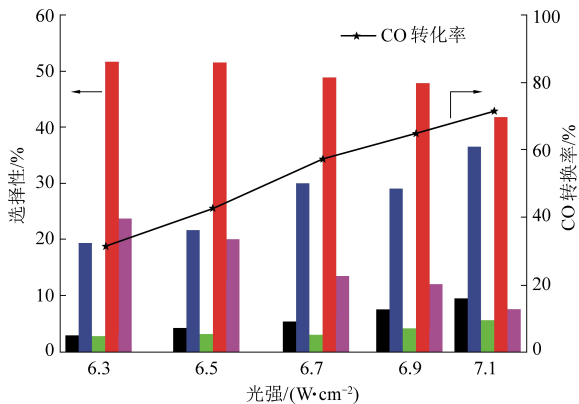


图5 不同载体 Fe₅C₂ 的 FTS 催化性能

Fig.5 FTS catalytic properties of Fe₅C₂ with different supports

Kuang 等人^[28]报告了以 Ni₁₂P₅ 为原型,提供的一种基于高度分散的镍纳米团簇的结构,有助于强烈的吸收阳光。在流动反应器中进行了不同温度下的光照和无光照试验。在热活化(黑暗条件)下,质量负载比 10.4% Ni₁₂P₅/SiO₂ 样品在 320 ℃ 下可提供 8.03 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 的共生成速率,如图 6。此外,在相同表观温度下,在光照条件(即热活化和光活化)下的共生成速率为 25.6 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。这种增强在较低的表现温度下更为显著,表明催化剂的光热协同作用的优势更为明显。

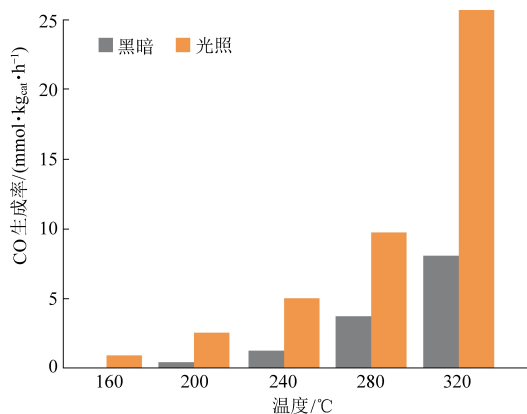


图6 10.4% (质量百分比) Ni₁₂P₅/SiO₂ 的催化性能

Fig.6 Catalytic performance of 10.4% (wt%) Ni₁₂P₅/SiO₂

Zhou 等^[29]在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上进行了 CO₂ 的加氢反应,来研究光热催化的机理。在附加光照条件后,120 ℃ 时,二氧化碳的转化率约为 50 μmol/(g·min),CO 的生成速率为 15 μmol/(g·min)。光照还降低了 Pt/Al₂O₃ 上 CO 生成所需的温度。光照下 120 ℃ 的 CO 生成速率接近 250 ℃ 下的热活化 CO 生成速率,并且在 CO₂ 转化率方面也观察到类似的趋势。因此,Pt/Al₂O₃ 具有典型的光激发和热能协同效应。

4 光热催化在其他反应中的应用

鉴于光热催化的优点,不论是从催化材料还是反应条件角度,它的应用都不会仅局限于 CO₂ 还原一个过程,而是在多种反应中都得到应用,如费托合成、光催化氧化挥发性有机物,以及水煤气变换等。

4.1 光热催化在费托合成中的应用

Zhang 及其同事^[30]利用太阳光驱动和加热条件下进行一系列的费托合成反应性能来考察 Co 基催化剂。在所研究的温度下,太阳能驱动的费托合成反应提供了非常相似的 CO 转化率和碳氢化合物产物分布。为了进一步排除光发电荷转移过程的影响,作者使用两种不同的单色光源 ((435±5) nm 或 (650±5) nm 的窄带通滤光片) 在 210 ℃ 的恒温下测试了 Co-700 的催化 CO 氢化性能。在 CO 转化率或碳氢化合物产品选择性方面,表明光热效应主导了 Co-700 上太阳能驱动的费托合成反应过程。

Gu 等人^[31]将 TiO₂ 纳米管 (TNTs) 与 Co 有机结合,构建了 Co/TNT 双功能催化剂,探索负载 Co 催化剂上驱动费托合成的光热催化过程。在 2.0 MPa 的压力下进行了 55 h 的 CO 加氢性能测试,

结果发现光催化和热催化共同作用于该反应,并且,光催化能显著影响活性和产物选择性。CO 的转化率随着温度升高呈线性增加。作者另外观察到,在 220 °C/UV 辐照下的 CO 转化率与在 298 °C 黑暗条件下的相当。换言之,为了实现相同的 CO 转化,光辅助热催化可以在较低的温度下进行,而传统的热催化只使用热激发。因此,与热催化过程相比,光热催化过程是一种节能过程。

Ouyang 等人^[32]用一步湿化学法合成了负载 CoMn 合金的 MnO 催化剂用于费托合成反应,催化剂在 MnO 载体上含有 CoMn。H₂ 和 CO 的混合物在温和条件下转换为烯烃。与热催化相比,甚至表现出优越的活性。

4.2 光热催化在降解有机污染物方面的应用

Wang 等人^[33]用 g-C₃N₄、TiO₂、ZnO 三种典型的催化剂降解刚果红 (CR) 来考察反应温度对光催化性能的影响。光热催化反应以 300 W 氙灯为光源,在不同温度 (4、25、45 °C) 下,对不同催化剂 (g-C₃N₄、TiO₂、ZnO) 降解刚果红 (CR) 的光催化活性进行测试。结果表明,温度对三种催化剂的光催化活性都有正面的影响。在相同条件下,当温度从 4 °C 上升到 45 °C 时,三种催化剂催化的反应速率分别提高了 36.1%、45.7%、111.2%。

An 等人^[34]研制了一种 PtCu/CeO₂ 有序多孔催化剂来催化挥发性有机物氧化。结果表明,在没有光照的情况下,PtCu/CeO₂ 没有发现明显的正戊烷降解。正戊烷的光热催化矿化活性是 PtCu/CeO₂ 催化剂上温度的函数。此外,光催化正戊烷在 PtCu/CeO₂ 上的完全矿化温度比单独热催化处理低 200 °C,表明光催化和热催化在 PtCu/CeO₂ 上的协同效应。

Ji 等^[35]用制备的 Ag/F-STO 催化剂进行了光热催化氧化甲苯、苯、二甲苯等重要的芳香族挥发性有机物行为,发现 Ag/F-STO 具有光热协同效应,降解速率高于现在的光催化氧化法,完全降解温度低于 Pt 和 Pd 催化剂的热催化过程。作者通过实验比较了 Pt/SrTiO_{3-x} 在甲苯矿化的各种条件下的热催化、光催化和光热催化性能。Pt/SrTiO_{3-x} 在 150 °C 可见光照射下的光催化氧化 (PTO) 条件下表现出明显高于该条件下热催化氧化 (TCO) 或在 30 °C 下进行可见光光催化氧化 (PCO)。在 1 小时的反应时间内,甲苯可以通过 PTO 完全矿化为 CO₂,而通过 TCO 或 PCO 工艺,甲苯转化率仅为 20%。

Meng 及其同事^[36]成功合成一种新型的光热催化剂 Cr₂O₃-Al₂O₃/CdS,并将其用于芳香醇的选择性转化,具有显著的光热催化活性。在 353.15 K 的可见光照射下,0.05 g CdS 单体的苯甲醛产率约为 11.7%,而在 353.15 K 的无光照下,0.05 g CdS 单体没有苯甲醛生成。即 CdS 是苯甲醇转化反应过程中的光催化剂,而不是热催化剂。对于纯 Cr₂O₃-Al₂O₃,在 353.15 K 无光照条件下,0.05 g Cr₂O₃-Al₂O₃ 单体苯甲醛的收率为 10.8%,光照 (353.15 K 可见光照射) 和加热 (353.15 K) 条件下 Cr₂O₃-Al₂O₃ 催化剂对苯甲醇催化转化苯甲醛的影响基本相同。表明 Cr₂O₃-Al₂O₃ 在苯甲醇转化反应过程中起到热催化剂的作用。Cr₂O₃-Al₂O₃/CdS 复合材料的活性不是其组成部分 (Cr₂O₃-Al₂O₃ 的热催化活性和 CdS 的光催化活性) 的总和。这就是说,Cr₂O₃-Al₂O₃/CdS 复合材料的高催化活性应归因于 Cr₂O₃-Al₂O₃ 的热催化和 CdS 的光催化的协同作用。

Zhang 等人^[37]发展一种通过高锰酸钾之间的氧化还原反应制备具有 akhtenskite 结构的 MnO₂ 纳米片 (3-MnO₂) 的简单方法,展示了该催化剂高效的光热催化活性。催化反应在不锈钢反应器中进行,在氙灯照射下测定催化剂催化乙酸乙酯氧化反应的活性。在室温附近的 UV-VIS-IR 辐照下催化剂对乙酸乙酯的催化几乎没有活性。没有乙酸乙酯被氧化分解,也没有检测带 CO₂ 或乙醛。而在 120 °C 以上的相同反应温度下,催化剂样品在 UV-vis-IR 辐射下的催化活性 (CO₂ 产率) 显著增强。在 140 °C 和 160 °C,在 UV-vis-IR 辐照下,催化剂样品的催化活性分别提高了 3.9 倍和 4.8 倍,光热协同作用催化效果显著。这样的结果表明,催化剂的催化活性来自于太阳光驱动的光热催化,而不是光催化。

4.3 光热催化在水煤气变换反应中的应用

Ouyang 等人^[38]系统研究了不同金属氧化物 (ZnO、Al₂O₃、以及 ZnO 和 Al₂O₃ 混合物) 负载 Cu 的光热催化 WGS 反应性能,记录随时间温度变化的曲线,讨论 ZnO 为载体的 Cu 在光热 WGS 反应中比其他金属氧化物为载体的 Cu 具有更高活性的原因。结果观察到由于铜纳米颗粒的光热效应,局部反应温度提高并稳定在 350 °C 左右,铜基催化剂在 WGS 反应中具有良好的催化活性。CuZn 的优异催化活性归因于中间甲酸盐物种与 CuZn 催化剂之间的良好的相互作用。

Li 等人^[39]针对催化剂辐照温度低的问题,开发了一种基于铬膜的光热装置并用于水煤气变换产氢反应。该装置可以在一个标准太阳光照射下产生高温,将 2D-CuZnAl 加热到 297 °C,在没有其他能量输入的情况下,一个标准太阳下驱动水煤气变换反应的产氢速率为 $192.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,对应的产氢速率为 $769.31 \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

通过这些反应的研究表明,热效应可以作用于光催化反应的环境,形成光热协同催化的效果,从而提升多种反应的效率,扩大光催化反应的应用范围。

4.4 光热催化反应器

Tuan 及其同事^[40]展示了一种简单的方法制造一种光热催化反应器。该反应器基于 Cu 纳米线(nanowire),在 400~1 200 nm 的范围内具有很强的吸收能力,在 808 nm 激光照射下,Cu 纳米线可在 2 s 内达到 250 °C。该反应器是提高铜基催化反应速率的理想光热反应器。

He 等人^[41]的研究揭示了在光热催化反应器中的催化剂和底物之间的热管理的重要作用。在光热反应中,由于催化剂与周围环境之间存在较大的温度梯度,产生的大量热量会流失到周围的环境中,降低了光利用效率和光热活动^[42-45]。作者用不同的衬底(硅片、载玻片和铜板)研究对工业镍催化剂薄膜光热催化性能的影响。其实验结果表明,玻璃基板上负载样品的 CO₂转化为 CO 的选择性最高,这可以归因于玻璃基板的传热减少了催化剂的传热,从而提高了催化剂在光照下的温度。

5 总结和展望

光热催化还原 CO₂可以同时利用光和热作为驱动力,并利用全太阳光谱的光线,从而提供了提升人工光合成过程太阳能转化效率的新路径。然而,要想让光热催化得以真正实现,还需要解决一系列的科学技术问题,特别是对光热催化具体内涵的探讨。如果将其视作是光和热共同驱动的过程,则光热催化可理解为一种过程强化。使用特殊设计的反应器,让催化剂同样暴露在光和热下,是开发光热催化系统的一个非常重要的方面。催化剂的形态如片状和棒状等也是影响光捕获的重要参数。对于复杂的化合物,选择适当的反应条件是生成特定产物的关键。考虑到光热催化系统基于太阳能能源,建立这样一个系统所需的经

济性,必须根据建设地点、反应类型和化学需求,开发用于实际应用的新型催化系统。

如果重点研究的是基于等离子体效应产生热电子的光热催化,则必须进行更多的实验和理论研究,以建立使用更新的热光催化材料配置的反应途径,设计更多的催化剂体系,并且优化相应催化剂稳定性和反应条件,以适应于更多的反应过程。同时,这些催化剂的选择也取决于其操作温度范围,因为催化剂的物理和化学性质在较高温度下会发生变化,从而改变催化活性。此时实际在某种程度上是与过程强化的理解达到了统一。

总之,光热催化打开了更为广阔的太阳能利用之门,但是也使得太阳能转化过程变得更为复杂,必须进行更多的理论和实验研究。揭示光热催化过程的本质,分析和辨别各种因素的作用和贡献,是未来一段时间内光热催化研究的重点。

参考文献

- [1] S Sorcar, S Yoriya, H Lee, et al. A review of recent progress in gas phase CO₂ reduction and suggestions on future advancement [J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100264.
- [2] X Li, L Wang, W Su, et al. A review of the research status of CO₂ photocatalytic conversion technology based on bibliometrics [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45 (5): 2315-2325.
- [3] J He, C Janáky. Recent advances in solar-driven carbon dioxide conversion: Expectations vs. reality [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5 (6): 1996-2014.
- [4] S C Roy, O K Varghese, M Paulose, et al. Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons [J]. *Acs Nano*, 2010, 4 (3): 1259-1278.
- [5] N G Moustakas, J Strunk. Photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂-based materials under controlled reaction conditions: Systematic insights from a literature study [J]. *Chemistry*, 2018, 24 (49): 12739-12746.
- [6] M Ghossoub, M Xia, P N Duchesne, et al. Principles of photo-thermal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12 (4): 1122-1142.
- [7] V Nair, M J Munoz-Batista, M Fernandez-Garcia, et al. Thermo-photocatalysis: Environmental and energy applications [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12 (10): 2098-2116.
- [8] D Mateo, J L Cerrillo, S Durini, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50 (3): 2173-2210.
- [9] 周伟, 张维, 王程, 等. 贵金属纳米颗粒 LSPR 现象研究 [J]. *传感技术学报*, 2010, 23 (5): 630-634.
- [10] A Manjavacas, J G Liu, V Kulkarni, et al. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles [J]. *Acs Nano*, 2014, 8 (8): 7630-7638.
- [11] H Zhao, B Y Zheng, A Manjavacas, et al. Distinguishing be-

- tween plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry [J]. *Nature Communications*, 2015, 6 (7797): 1-7.
- [12] H H Richardson, Z N Hickman, A O Govorov, et al. Thermooptical properties of gold nanoparticles embedded in ice: Characterization of heat generation and melting [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (4): 783-788.
- [13] G Baffou, R Quidant. Thermo-plasmonics: Using metallic nanostructures as nano-sources of heat [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7 (2): 171-187.
- [14] H H Richardson, M T Carlson, P J Tandler, et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (3): 1139.
- [15] W Chanmanee, M F Islam, B H Dennis, et al. Solar photothermochemical alkane reverse combustion [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113: 2579-2584.
- [16] J R Adleman, D A Boyd, D G Goodwin, et al. Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (12): 4417.
- [17] F Wang, Y Huang, Z Chai, et al. Photothermal-enhanced catalysis in core-shell plasmonic hierarchical Cu_7S_4 microsphere @ zeolitic imidazole framework-8 [J]. *Chemical Science*, 2016, 7: 6887-6893.
- [18] L B Hoch, P G O'Brien, A Jelle, et al. Nanostructured indium oxide coated silicon nanowire arrays: A hybrid photothermal/photochemical approach to solar fuels [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (9): 9017-9025.
- [19] G Wei, D Zheng, L Xu, et al. Photothermal catalytic activity and mechanism of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites for CO_2 reduction to CH_4 and CH_3OH with H_2O [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (8): 086221.
- [20] Y Li, J Hao, H Song, et al. Selective light absorber-assisted single nickel atom catalysts for ambient sunlight-driven CO_2 methanation [J]. *Nature Communications*, 2019, 10 (1): 2359.
- [21] C Song, X Liu, M Xu, et al. Photothermal conversion of CO_2 with tunable selectivity using Fe-based catalysts: From oxide to carbide [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (18): 10364-10374.
- [22] S T Seng, L Zou, E Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO_2 pellets [J]. *Catalysis Today*, 2006, 115 (1-4): 269-273.
- [23] N A Kelly, T L Gibson. Increasing the solar photovoltaic energy capture on sunny and cloudy days [J]. *Solar Energy*, 2011, 85 (1): 111-125.
- [24] I Rossetti, A Villa, C Pirola, et al. A novel high-pressure photoreactor for CO_2 photoconversion to fuels [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (55): 28883-28885.
- [25] M Anpo, H Yamashita, K Ikeue, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1998, 44 (1): 327-332.
- [26] E Bahadori, A Tripodi, A Villa, et al. High pressure CO_2 photoreduction using Au/ TiO_2 : Unravelling the effect of co-catalysts and of titania polymorphs [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9 (9): 2253-2265.
- [27] Y Li, R Li, Z Li, et al. Effect of support on catalytic performance of photothermal fischer-tropsch synthesis to produce lower olefins over Fe_3C_2 -based catalysts [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, 36 (6): 1006-1012.
- [28] Y F Xu, P N Duchesne, L Wang, et al. High-performance light-driven heterogeneous CO_2 catalysis with near-unity selectivity on metal phosphides [J]. *Nature Communications*, 2020, 11 (1): 5149.
- [29] Z Zhao, D E Doronkin, Y Ye, et al. Visible light-enhanced photothermal CO_2 hydrogenation over Pt/ Al_2O_3 catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41 (2): 286-293.
- [30] Z Li, J Liu, Y Zhao, et al. Photothermal hydrocarbon synthesis using alumina-supported cobalt metal nanoparticle catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 467-475.
- [31] L Wang, Y Zhang, X Gu, et al. Insight into the role of UV-irradiation in photothermal catalytic Fischer-Tropsch synthesis over TiO_2 nanotube-supported cobalt nanoparticles [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8 (2): 601-610.
- [32] R Li, Y Li, Z Li, et al. A metal-segregation approach to generate CoMn alloy for enhanced photothermal conversion of syngas to light olefins [J]. *Solar RRL*, 2020, 5 (2): 2000488.
- [33] F Meng, Y Liu, J Wang, et al. Temperature dependent photocatalysis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 and ZnO : Differences in photoactive mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 321-330.
- [34] J Kong, G Li, M Wen, et al. The synergic degradation mechanism and photothermocatalytic mineralization of typical VOCs over PtCu/CeO₂ ordered porous catalysts under simulated solar irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 88-96.
- [35] J Kong, C Jiang, Z Rui, et al. Photothermocatalytic synergistic oxidation: An effective way to overcome the negative water effect on supported noble metal catalysts for VOCs oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125485.
- [36] S Meng, S Chang, S Chen. Synergistic effect of photocatalyst CdS and thermal catalyst Cr_2O_3 - Al_2O_3 for selective oxidation of aromatic alcohols into corresponding aldehydes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (2): 2531-2538.
- [37] Y Yang, Y Li, Q Zhang, et al. Novel photoactivation and solar-light-driven thermocatalysis on ϵ - MnO_2 nanosheets lead to highly efficient catalytic abatement of ethyl acetate without acetaldehyde as unfavorable by-product [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (29): 14195-14206.
- [38] F Liu, L Song, S Ouyang, et al. Cu-based mixed metal oxides for an efficient photothermal catalysis of the water-gas shift reaction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9 (9):

- 2125–2131.
- [39] C Shi, D Yuan, L Ma, et al. Outdoor sunlight-driven scalable water–gas shift reaction through novel photothermal device–supported CuO_x/ZnO/Al₂O₃ nanosheets with a hydrogen generation rate of 192 mmol · g⁻¹ · h⁻¹ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (37): 19467–19472.
- [40] C C Chuang, H C Chu, S B Huang, et al. Laser-induced plasmonic heating in copper nanowire fabric as a photothermal catalytic reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122285.
- [41] M J Cai, C R Li, L He. Enhancing photothermal CO₂ catalysis by thermal insulating substrates [J]. Rare Metals, 2020, 39 (8): 881–886.
- [42] L Zhu, M Gao, C K N Peh, et al. Solar-driven photothermal nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications [J]. Materials Horizons, 2018, 5 (3): 323–343.
- [43] W Wang, S Wang, X Ma, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40 (7): 3703–3727.
- [44] JIA JIA, CHENXI QIAN, YUCHAN DONG, et al. Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering – perfecting imperfection [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 4631–4644.
- [45] J A Herron, J Kim, A A Upadhye, et al. A general framework for the assessment of solar fuel technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 8 (1): 126–157.