

双功能催化剂在光热 CO₂ 加氢反应中的研究进展

卢洁¹, 张野¹, 任祥祥¹, 何东², 李明峻², 张成华¹, 孙松¹, 魏宇学^{*1}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 芜湖赛宝信息产业技术研究院有限公司, 安徽 芜湖 241003)

摘要: 过度使用化石燃料显著增加了大气中二氧化碳 (CO₂) 的浓度, 进一步加剧了温室效应。二氧化碳加氢反应能够将 CO₂ 转化为有价值的化学品或燃料, 为减缓全球变暖并实现碳中和目标提供了可行的途径。光热催化作为一种新兴的技术, 凭借其高效的光热协同效应引起了广泛关注。该技术能够在较为温和的操作条件下促进催化反应, 在二氧化碳加氢反应中展现出广阔的应用前景。然而, 当前光热催化剂在光热转换效率、光生载流子分离效率、催化剂稳定性及成本等方面仍面临诸多挑战, 限制了其在实际应用中的进一步发展。双功能光热催化剂通过协同促进光响应能力 (光致热效应和光生载流子效应) 与催化活性位点的作用, 展现出更强的光吸收能力、更高的光热转换效率以及优越的长期稳定性, 从而在一定程度上克服了现有光热催化剂的局限性。近年来, 研究者在双功能催化剂的设计及光热二氧化碳加氢反应领域取得了显著进展, 深入分析了催化剂设计中的关键策略, 并探索了光热催化反应器的设计与应用。然而, 未来在高效双功能光热催化剂的优化设计、深入机理研究以及工业化应用等方面仍面临诸多挑战。

关键词: 二氧化碳加氢; 光热催化; 双功能催化剂; 光致热效应; 光生载流子; 催化活性位点

中图分类号: O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2025) 05-0102-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0009

Research Progress on Dual-Function Catalysts in Photothermal CO₂ Hydrogenation LU Jie¹, ZHANG Ye¹, REN Xiangxiang¹, HE Dong², LI Ming-jun², ZHANG Cheng-hua¹, SUN Song¹, WEI Yu-xue^{*1} (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Wuhu Saibao Information Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Wuhu 241003, China)

Abstract: The excessive use of fossil fuels has significantly increased the concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere, further exacerbating the greenhouse effect. The CO₂ hydrogenation reaction can convert CO₂ into valuable chemicals or fuels, providing a feasible pathway to mitigate global warming and achieve carbon neutrality goals. Photothermal catalysis, as an emerging technology, has garnered widespread attention due to its efficient synergetic effect between light and heat. This technology can promote catalytic reactions under milder operating conditions, showing great potential in CO₂ hydrogenation reactions. However, current photothermal catalysts still face numerous challenges in terms of photothermal conversion efficiency, photogenerated carrier separation efficiency, catalyst stability and cost. Dual-function photothermal catalysts demonstrate enhanced light absorption capacity, higher photothermal conversion efficiency, and long-term stability by promoting the synergistic effect between light responsiveness (light-induced thermal effect and photogenerated charge carrier effect) and catalytic active sites. This approach partially overcomes the limitations of current photothermal catalysts. In recent years, researchers have made significant progress in the design of dual-function catalysts and photothermal CO₂ hydrogenation reactions. They have thoroughly analyzed key strategies in catalyst design and explored the design and application of photothermal catalytic reactors. However, challenges remain in the future regarding the optimization design of efficient dual-function photothermal catalysts, in-depth mechanism studies, and industrial applications.

Key words: CO₂ hydrogenation; photothermal catalysis; bifunctional catalysts; light-induced thermal effect; photogenerated charge carriers; catalytic active sites

随着城市化和现代化的推进, 全球能源需求持续增长, 化石燃料的过度使用导致大气中二氧化碳浓度大幅上升, 引发温室效应和气候变化等严峻问题^[1,2]。为应对这一挑战, 将二氧化碳转

收稿日期: 2025-01-13; 修回日期: 2025-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22179001, 22102001); 安徽省高校杰出青年科研项目 (2022AH020007); 安徽高校协同创新项目 (GXXT-2023-009); 安徽省高等学校自然科学基金项目 (2023AH050114); 安徽省自然科学基金面上项目 (2408085MB047)。

作者简介: 卢洁 (2001-), 女, 浙江宁波人, 硕士生, 主要研究方向为多相催化。

通讯作者: 魏宇学, E-mail: weiyuxue@ahu.edu.cn。

化为高附加值燃料,不仅能有效降低大气中的二氧化碳浓度,还能有效促进碳循环的可持续发展^[1]。近年来,光热催化因其在二氧化碳减排领域的巨大潜力,广泛应用于高附加值燃料和化学品的生产中。与光催化相比,光热催化通过引入热能显著提高了催化反应速率和产物选择性^[3,4]。与热催化相比,太阳能驱动的二氧化碳加氢反应利用丰富且清洁的太阳能,通过产生光生电子-空穴对促进反应,并有效缓解了热催化中高耗能和催化剂失活等问题^[5]。然而,光热催化技术仍面临许多挑战,如光热转换效率较低、光生载流子分离效率较差、催化剂稳定性较差以及材料成本较高。此外,光热催化中光与热的协同作用机制尚未完全阐明,仍需进一步深入研究和突破^[6]。

光热催化是一种结合光催化和热催化的创新技术,旨在通过光能和热能的联合作用促进化学反应,光热催化剂即是应用于光热催化的催化剂^[7]。基于此,双功能光热催化剂是指在光照条件下,既具有光响应能力,又具备催化活性位点的催化剂^[7]。其中,催化活性位点是指催化剂表面能够与反应物相互作用并参与反应的特定位置。光响应能力主要体现在光致热效应和光生载流子效应两方面。根据其工作机制,双功能光热催化剂可以进一步分为三类:一是主要依靠光吸收转化为局部热能,提高反应温度,促进反应速率^[8,9];二是主要通过光激发光生载流子,改变催化剂表面上的电子状态或结构,直接影响催化反应^[10-12];三是综合光致热效应和光生载流子效应,对催化反应起促进作用。

光的高效利用在光热催化中至关重要。因此,基于不同类型的光热催化剂,研究者们采用多种策略,旨在促进光致热效应、光生载流子效应、或是两者的协同作用,在一定程度上克服现有催化剂的不足。本综述通过归纳总结近几年光热二氧化碳加氢领域相关研究,特别是双功能光热催化剂的设计和优化,探讨其在光热转换效率、二氧化碳转化率、产物选择性和催化剂稳定性等方面的潜力,同时也讨论了光热催化反应器的设计和实际应用。

1 光热 CO₂ 加氢反应机理

1.1 光的作用

为了更好地理解光热催化,基于太阳光的作

用,研究者们大多从光致热效应和光生载流子效应角度进行研究。在光致热效应方面,光响应材料通过吸收太阳能(包括紫外线、可见光和红外线)将光能转化为热能,在一定程度上减少对外部热源的依赖。该过程相较于主要依赖紫外线和可见光的光催化,能够更全面地利用太阳能。

电子的非辐射弛豫和局域表面等离子体共振(LSPR)效应是光致热效应的两种常见机制^[9]。对于非辐射弛豫机制,激发电子通过非辐射方式向较低能量状态弛豫,并将部分能量传递给晶格,导致晶格发生振动,从而产生热能^[13,14]。而LSPR效应是指金属纳米粒子表面的自由电子在外部光场激发下发生集体振荡的现象。当外部光子频率与金属纳米粒子的表面等离子共振频率匹配时,金属表面的自由电子会被激发,形成集体振荡^[15]。这一过程显著增强了局部电场,并通过电子-声子耦合作用,将激发能量转化为局部热能,导致金属纳米粒子表面温度升高,产生高浓度、高能量的热电子^[16]。这些热电子可以与催化剂表面发生相互作用,显著促进催化反应。

光热催化还通过光诱导电荷载流子的形成发挥作用。当光的能量大于半导体的带隙能量(E_g)时,光激发会产生电子-空穴对,这些电子-空穴对可能会发生复合或迁移到半导体表面,驱动氧化还原反应^[10-12]。此外,光激发过程不仅能够促进氧化还原反应,还能通过降低活化能加快反应速率,进一步提高反应性能。

1.2 光热 CO₂ 加氢反应机理

光热 CO₂ 加氢反应涉及多个反应路径,如图1所示,其中最常见包括改性费托合成(CO₂-FTS)路径和甲醇中间体路径^[17]。改性费

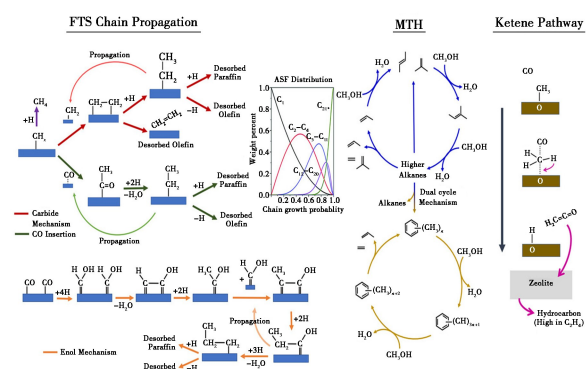


图1 光热 CO₂ 加氢反应路径^[17]

Fig.1 Reaction pathways of photothermal CO₂ hydrogenation^[17]

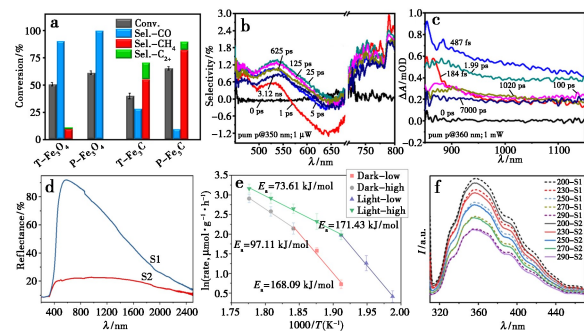
托合成路径中, CO_2 通过逆水煤气(RWGS)反应在催化剂表面被还原为 CO , 随后 CO 与 H_2 发生链增长和加氢反应, 逐步生成 CO 、 CH_4 、 C_{2+} 烃(如乙烯、丙烯和液态燃料)等产物^[18,19]。在甲醇路径中, CO_2 与 H_2 反应生成的甲醇作为中间产物, 可进一步转化为含氧化合物(如二甲醚、甲酸)或经脱水生成烯烃和芳烃^[12]。

2 光热 CO_2 加氢双功能催化剂的设计

整合不同材料的特性, 可以实现光响应材料与催化剂活性位点的高效协同作用, 显著增强催化剂的光吸收能力、光热转换和电子传递效率, 从而促进 CO_2 转化。这两种功能可以共存于单一材料体系中, 也可以通过构建复合材料实现, 如金属-金属氧化物、金属-氮化物、金属-碳材料及双金属复合催化剂等。

2.1 单一材料体系

在光热 CO_2 加氢反应中, 单一材料体系的双功能催化剂通过将光响应能力和催化活性位点集中于同一材料中, 实现高效的光热协同作用。Song 等^[20] 制备的 Fe_3O_4 和 Fe_3C 均具有优异的光吸收能力。在 $2.05 \text{ W}/\text{cm}^2$ 的光照条件下, 催化剂床层在 30 min 内分别升高至 310°C 、 350°C , 表现出显著的光致热效应。图 2a 显示热催化与光热催化的转化率与选择性存在显著差异。超快瞬态吸收光谱进一步解释了这一差异(图 2b、2c): 光照下, 催化剂通过调控反应中间体的生成及产物的形成/解吸行为, 显著提高了产物的选择性。



a. 光热催化(P)和热催化(T)的催化性能; b、c. Fe_3O_4 和 Fe_3C 的超快瞬态吸收光谱图^[20]; d. S1 和 S2 的 UV-Vis-NIR 吸收光谱图; e. Arrhenius 图; f. PL 光谱图^[21]

图 2 单一体系催化剂的表征和性能图

Fig.2 Characterization and performance of single system catalysts

Zhang 等^[21] 采用固态合成法, 以光热惰性的

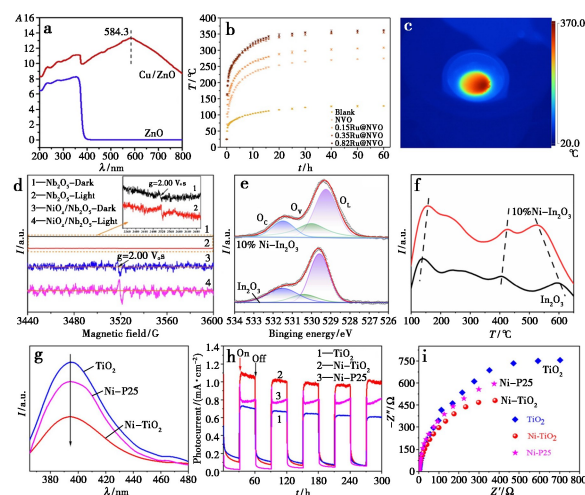
In_2O_3 纳米晶体(S1)为前驱体, 合成了具有氧空位、羟基和氢化物位点的新型黑色纳米氧化铟 $\text{H}_x\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ (S2)。该催化剂具有氧空位与表面受限路易斯对(SFLPs)双活性位点。图 2d 的 UV-Vis-NIR 吸收光谱显示, S2 比 S1 具有更强的光吸收能力。在黑暗和光照条件下对 S2 进行性能测试, Arrhenius 图(图 2e)显示, 在低温区间, 黑暗和光照条件下的活化能相似, 而在高温区间, 活化能差异显著, 表明反应机制发生了变化。结合温度程序化光致发光(PL)测试结果显示, 光生载流子参与了反应, 且 S2 的光生电子-空穴对复合效率低于 S1(图 2f)。

2.2 复合材料体系

2.2.1 金属-金属氧化物复合催化剂

金属-金属氧化物复合催化剂通常将贵金属(如 Au、Ag、Pt)或过渡金属(如 Cu、Ni)与金属氧化物(如 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3)相结合, 充分发挥两者的协同效应。

金属纳米颗粒通过 LSPR 效应显著提高了催化剂的光热转换效率。激发的热电子可以通过两种途径发挥作用: 一方面, 热电子可以传递到催化剂的活性位点, 提高光热转换效率和催化性能^[22]。Wang 等^[23] 研究表明 Cu/ZnO 在 584.3 eV 处的峰归因于 Cu 纳米粒子的 LSPR 效应(图 3a)。LSPR 效应激发的热电子通过金属-支持界



a. Cu/ZnO 的 UV-Vis 吸收光谱图^[23]; b. Ru@ $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的温度随时间变化曲线; c. 红外成像图^[24]; d. $\text{NiO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的 EPR 图^[25]; e. XPS 图; f. CO_2 -TPD 图^[26]; g. Ni-TiO_2 的 PL 光谱图; h. 瞬态光电流响应图; i. EIS 谱图^[27]

图 3 金属-金属氧化物复合催化剂的表征图

Fig.3 Characterization of metal-metal oxide composite catalysts

面转移到 ZnO 上,有效促进了反应中间体的活化,降低了催化剂的活化能,从而提高了甲醇合成的催化活性。另一方面,激发的热电子可能迅速淬灭并转化为热量^[22]。Yong 等^[24]研究表明在光照条件下,Ru@Ni₂V₂O₇ 催化剂通过 Ru 团簇的 LSPR 效应,可以作为“纳米加热器”提高催化剂的局部温度(图 3b、3c)。这一过程有效增强了 H₂ 的活化和 CO₂ 的吸附,从而显著提高了 CO₂ 甲烷化反应的速率和选择性,展现了前所未有的催化性能。

金属氧化物通过提供活性位点来促进 CO₂ 的吸附和活化。Wang 等^[25]研究表明 Nb₂O₅ 具有优异的化学稳定性和导电性。电子顺磁共振(EPR)谱图(图 3d)显示,g=2.00 处的信号归因于氧空位,NiO_x/Nb₂O₅ 中氧空位的浓度更高。这些氧空位作为活性位点有效捕获电子,促进 CO₂ 的吸附和活化。同样,Zhang 等^[26]通过共沉淀法制备了 Ni 掺杂 In₂O₃ 催化剂,研究氧空位活性位点在 CO₂ 加氢制甲醇中的作用。如图 3e 所示,Ni 的高度分散显著促进了氧空位的生成。图 3f 中的 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)和 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)结果表明氧空位的形成促进了 CO₂ 的吸附,Ni 的引入促进了 H₂ 的活化。

在光照条件下,金属氧化物还能够产生电子-空穴对,通过调控其电子结构,提高催化效率。Li 等^[27]利用 MOF 模板法制备了 Ni-TiO₂ 催化剂。XPS 图显示与 Ni-P25 相比,Ni-TiO₂ 中 Ni⁰ 的电子结合能向低结合能方向偏移,表明 Ni⁰ 的电子密度有所增加。图 3g、3i 的光电测试进一步表明,Ni-TiO₂ 能够生成更多的光生载流子,并有效分离和传输,表现出优异的光电转换性能。这些光生载流子通过促进 CO₂ 和 H₂ 的吸附与活化,显著增强了反应活性。Ning 等^[22]设计了一种基于相邻 Co 和 Cu 纳米颗粒共负载于 SrTiO₃ 的光热协同催化剂。在太阳光聚焦照射下,SrTiO₃ 作为光敏载体,通过紫外光激发产生光生载流子,Co 纳米颗粒作为活性中心,通过聚集电子与热量促进加氢反应,最终实现总有机碳(TOC)速率为 1.36 mmol/(g·h),C₂~C₄ 的选择性达到 53.4%。

2.2.2 金属-氮化物复合催化剂

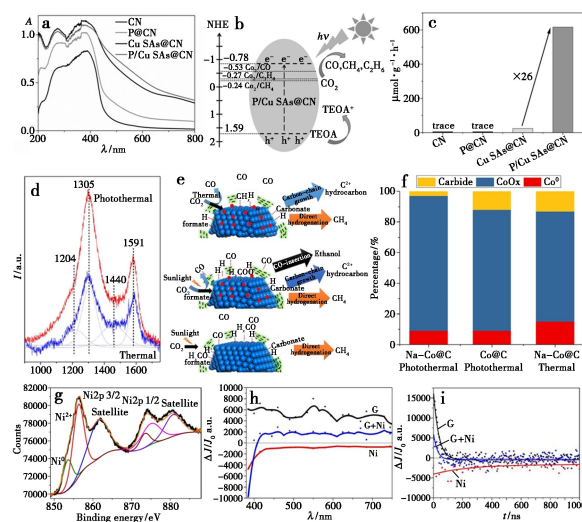
氮化物因其带隙特性,可以有效吸收光子产生电子-空穴对。这些光生电子和空穴可以通过复合界面传递到金属活性位点参与反应。Wang

等^[28]指出在 P/Cu SAs@CN 催化剂中,g-C₃N₄ 作为催化剂载体,展现出优异的光吸收能力,并能有效产生光生电子-空穴对(图 4a、4b)。同时 g-C₃N₄ 丰富的表面位点能够稳定锚定 P 和 Cu 双活性位点。光学表征和 XPS 结果进一步表明,P 单原子作为空穴捕获位点,Cu 原子作为电子捕获位点,显著提高了载流子的分离效率,促进 CO₂ 加氢生成乙烷(图 4c)。

2.2.3 金属-碳材料复合催化剂

碳材料(如碳纳米管和氧化石墨烯)凭借其优异的导电性、导热性和高比表面积,在光热催化领域表现出广泛的应用潜力。将这些碳材料与金属(如 Fe、Cu、Co)复合,可以形成高效的双功能光热催化剂。

Liu 等^[29]制备了 Na-Co@C 纳米催化剂,图 4d 的原位拉曼光谱研究发现,光照对 Na-Co@C 纳米颗粒表面富电子碳物质的形成有直接作用。这些物质促进了 CO₂ 在催化剂表面解离生成 CO,形成稳定的中间物质,并通过 CO 插入机制生成乙醇(图 4e)。因此,在光热协同作用下,该催化剂展现出接近 100% 的碳氢化合物选择性,并显著提高了 C₂₊ 烃和乙醇的选择性(图 4f)。



a. P/Cu SAs@CN 的 UV-Vis 吸收光谱图; b. 能带结构图;
c. 性能图^[28]; d. Na-Co@C 的原位拉曼光谱图;
e. 合成机理图; f. 催化性能图^[29]; g. XPS 图; h. 瞬态光谱图;
i. 动力学曲线^[30]

图 4 金属-氮化物复合催化剂和金属-碳材料复合催化剂的性能和表征图

Fig.4 Performance and characterization of metal-nitride composite catalysts and metal-carbon material composite catalysts

石墨烯(G)是一种由六角形排列的 sp² 杂化

碳原子构成的单原子厚的二维材料。其与负载的金属纳米颗粒之间存在强相互作用,这主要因为石墨烯的扩展 π 轨道与金属原子 d 轨道之间的有效重叠。Mateo 等^[30]通过热解天然多糖合成了具有碳空位、孔洞和残留氧化功能基团的石墨烯材料。如图 4g 所示, Ni 2p_{3/2} 存在 Ni⁰ 和 Ni^{II} 两个峰,分别位于 853.6 和 856.3 eV。这些结合能相较于文献中报道的值(852 和 854 eV)均发生了正向偏移,表明从 NiO/Ni 纳米颗粒向石墨烯发生了电荷转移。图 4h、4i 的瞬态吸收光谱同样表明,光激发的 NiO/Ni 纳米颗粒将电子转移至石墨烯片层,促进了光生电荷的分离,从而提升了 CO₂ 甲烷化反应的速率和产率。

2.2.4 双金属催化剂

双金属催化剂(如 CoFe、NiFe)通过两种金属间的协同作用,在光热条件下显著提高 CO₂ 加氢反应的效率,尤其在提高产物选择性方面表现突出。Li 等^[31]研究表明,较小的颗粒尺寸可以暴露更多的活性位点用于吸附和活化 CO₂(图 5a),并促进光吸收以增强光致热效应(图 5b、5c)。因此, NiFe 纳米合金催化剂展现出 98% 的 CO₂ 转化率和 99% 的 CH₄ 选择性。同样, Chen 等^[32]研究发现 CoFe 合金催化剂在光照下表现出从 CO 到 CH₄,再到 C₂₊ 烃的选择性转变,特别是在适当的还原温度下, CoFe-650 对 C₂₊ 碳氢化合物表现出高选择性(图 5d)。这一现象归因于 CoFe 双金属催化剂的 LSPR 效应,驱动了 CO₂ 加氢反应生成烃类产物(图 5e)。

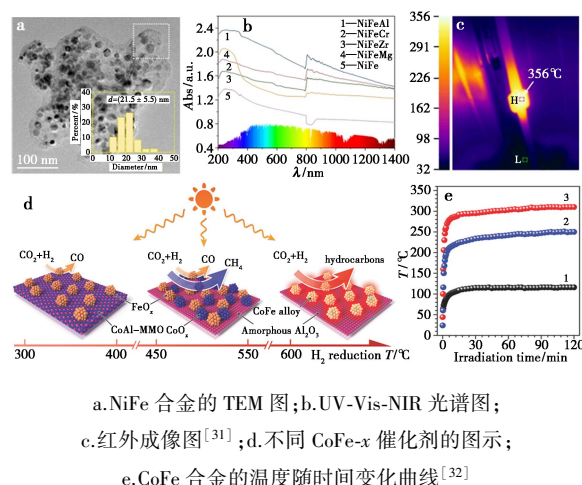


图 5 双金属催化剂的表征图

Fig.5 Characterization of bimetallic catalysts

3 提升光热 CO₂ 加氢双功能催化剂性能的策略

为了最大化利用太阳能实现最佳催化性能,

提升光热催化的策略主要集中于材料的光响应能力。可以通过形貌设计、表面改性和异质结构构建等策略,增强催化剂对太阳光谱的吸收能力、光热转换效率和光生载流子分离效率。因此,以下部分将概述几种提升光热催化性能的策略。

3.1 增强光致热效应的策略

3.1.1 催化剂形貌与尺寸

通过优化材料的形貌与尺寸可以增强光响应能力和催化活性。例如纳米结构(纳米棒、纳米片)能够提高光吸收效率;多孔结构可以增加催化剂比表面积和反应物传输通道;核壳结构可以协同增强光捕获与热传递,有效提高催化剂在光热 CO₂ 加氢反应中的整体性能。

纳米结构因其独特的光学和热学性质而受到广泛关注。由于其较小的尺寸,纳米材料特别适用于需要局部光致热效应的应用场景。Cai 等^[33]研究发现纳米温室效应是一种提高纳米结构局部温度的创新方法。如图 6a 所示,在光照下,光生带间和带内电子的非辐射弛豫能够加热 Ni 纳米晶核。同时,纳米多孔 SiO₂ 外壳通过隔热和红外屏蔽效应能够有效减少热量散失,使 Ni@p-SiO₂ 的局部温度显著升高,从而实现了增强的光致热效应(图 6b)。此外,原位 XRD 图显示,当温度从 450℃ 升高到 550℃ 时, Ni@p-SiO₂-30 仍能保持较为稳定的结构。因此,核壳结构的设计还有利于有效防止烧结现象及活性损失。

在此基础上, Cai 等^[34]进一步将纳米温室效应与分层等离子体超结构相结合,提出了一种协同策略,实现高光热转换。Co-ss@SiO₂ 催化剂通

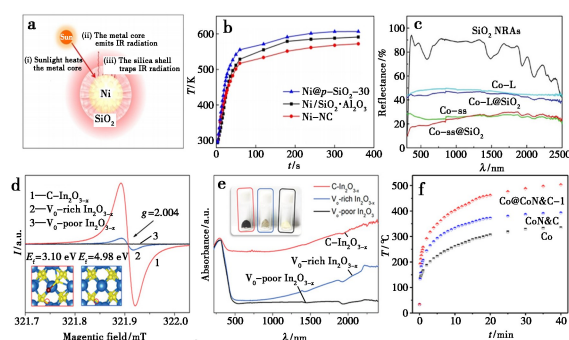


图 6 增强光致热效应的策略

Fig.6 Strategies for enhancing photothermal effects

过双层 SiO₂ 封装小尺寸 Co 纳米颗粒,形成独特的三明治式结构。图 6c 的漫反射光谱(DRS)研究表明,Co-L@SiO₂ 和 Co-ss 均在整个太阳光谱范围内表现出强光吸收(约 80%),这归因于纳米棒阵列的光捕获效应。此外, SiO₂ 壳层还减少了 Co 颗粒的热损失。且优化后的催化剂在 CO₂ 甲烷化中表现出卓越的光热催化性能,产率高达 2.3 mol/(g_{Co}·h), CH₄ 选择性接近 100%,并具有优异的稳定性。

综上,通过优化材料的形貌与尺寸不仅可以显著提高催化剂的光吸收能力和光致热效应,还能有效抑制催化剂烧结和热损失,从而增强催化剂的稳定性和光热催化性能。这种结构设计策略为开发高效、稳定的光热催化剂提供了新的思路 and 重要参考。

3.1.2 表面掺杂和表面缺陷

表面缺陷(如氧空位、晶格缺陷和掺杂缺陷)通过引入缺陷能级、调控能带结构和改变局部电子环境,可以显著增强催化剂的光吸收能力和光热转换效率。由于独特的物理化学性质, In₂O₃ 已成为该领域潜在的光热催化剂。然而,宽禁带半导体材料通常需要通过表面修饰来实现宽波长范围的光吸收。Qi 等^[35]指出碳掺杂策略能够为 In₂O₃ 带来两大有利修饰。一方面,碳掺杂降低了氧空位的形成能,从而诱导富氧空位物质的生成(图 6d)。另一方面,氧缺陷水平和碳掺杂水平的提升显著减小了带隙,使 In₂O₃ 具备全光谱范围的强太阳光吸收能力(图 6e)。因此,碳掺杂的 In₂O₃ 实现了高效光热转换, CO 生成速率达到 123.6 mmol/(g_{cat}·h),并且在光热催化 CO₂ 还原过程中展现出优异的稳定性。

如前所述,通过将过渡金属纳米颗粒(TM NPs)与碳材料(如 rGO 或碳纳米管)耦合可以增强光致热效应。然而碳层的引入虽增强了对 CO₂ 的吸附和 CO 的脱附,但限制了 H₂ 的活化。因此,一种可能的改进方案是采用金属和氮共掺杂的碳(M-N-C)配合物。它通过增强金属 NPs 表面碳的石墨化程度,利用氮配位金属(M-N)改变 CO₂ 与 H₂ 的吸附比例,同时提供多样化的氢吸附位点^[36,37]。Ning 等^[38]利用自组装方法制备了 Co@CoN&C 催化剂。其杂化界面结构通过 Co-N 相互作用显著提升了光热转换效率(图 6f),从而在光热 CO₂ 加氢反应中实现了 132 mmol/(g_{cat}·h)的高产率。

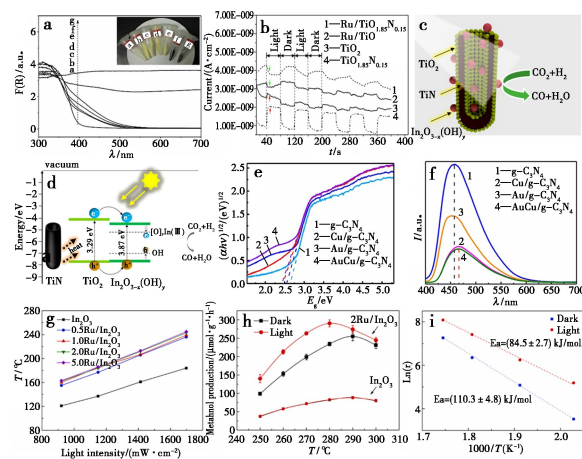
综上,掺杂策略可以有效促进催化剂的光致热效应和活性位点的协调作用,提高 CO₂ 加氢反应的催化活性和目标产物的选择性。

3.2 增强光生载流子作用的策略

3.2.1 表面掺杂

表面掺杂不仅有助于提升光致热效应,还能作为光生载流子提供额外的捕获位点,从而有效降低载流子的复合速率,促进光生电子与空穴的分离。此外,表面缺陷的引入可以调节催化剂的电子结构,进而增强其光热催化性能。

二氧化钛作为一种典型的光激发载体,近几十年来广泛应用于太阳能转换过程和光热催化等领域。然而,由于 TiO₂ 具有较宽的带隙,通常只能在紫外光照射下被本征激发,限制了其在许多情况下的应用。为了解决这一问题,通常通过掺杂其他元素或将 TiO₂ 与其他半导体氧化物结合,扩展其光响应范围。Lin 等^[39]采用浸渍还原法制备了 Ru/TiO_{2-x}N_x 催化剂,随着氮含量的增加,其光吸收能力逐渐增强(图 7a)。图 7b 的瞬态光电流响应表明,掺杂后的催化剂在光照下的光电流变化绝对值大于掺杂前的 Ru/TiO₂。这表明 Ru/TiO_{2-x}N_x 产生了更多光生载流子。且 XPS 结果表明可见光诱导的光生电子可以转移到 Ru 上,增



a. Ru/TiO_{2-x}N_x 的 UV-Vis 光谱图; b. 瞬态光电流响应图^[39]; c. TiN@TiO₂ 的结构示意图; d. 机理图^[40]; e. Tauc 图; f. 荧光发射光谱图^[41]; g. 催化剂不同光强下的温度曲线; h. In₂O₃ 和 2Ru/In₂O₃ 甲醇生成量随温度变化曲线; i. 活化能曲线^[42]

图 7 增强光生载流子作用、协同增强光致热效应和光生载流子作用的策略

Fig.7 Strategies for enhancing photogenerated carrier effects, synergistically enhancing both photothermal effects and photogenerated carrier effects

加 Ru 表面电子密度,促进 CO_2 的吸附和活化,从而显著增强了 CO_2 甲烷化反应。

3.2.2 构筑异质结

构筑异质结能够通过内建电场促进光生电子和空穴的分离,从而提高光热催化性能。此外,异质结的界面处通常存在较多的催化活性位点,可以促进 CO_2 的吸附和活化,增加目标产物的选择性。Ozin 等^[40]开发了一种三元异质结构催化剂(图 7c),该催化剂基于一维 TiN 纳米管的周期性阵列,设计了 TiO_2 纳米颗粒中间层和 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ 纳米颗粒外壳,用于促进 RWGS 反应。如图 7d 所示, TiO_2 纳米颗粒层提供光生电子-空穴,这些电子和空穴被转移到 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ 纳米颗粒上的活性位点,在催化剂表面参与反应。

Li 等^[41]报道了用水热法制备的 $\text{AuCu/g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化剂。如图 7e、7f 所示,异质结的形成减小了催化剂的带隙,促进光生载流子的分离效率。在离子液体的辅助下,该催化剂的乙醇的产率达到 $0.71 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{mL})$ 。综上所述,异质结的引入通过增强光吸收能力、提高电子和空穴的分离效率以及增加活性位点,提高了催化剂的光热催化活性和稳定性。

3.3 协同增强光致热效应和光生载流子作用的策略

通过构筑界面效应等策略,可以协同促进光致热效应与光生载流子效应,从而大幅提高催化反应的效率。具体而言,界面效应通过设计不同材料之间的界面结构,降低载流子的复合几率,实现载流子的高效分离和传输。同时,界面处的温度梯度和电场效应有助于加速反应物的活化,增强光致热效应对反应的促进作用。Deng 等^[42]合成了负载 Ru 的 In_2O_3 纳米棒,在常压下用于光热 CO_2 加氢制甲醇。如图 7g 所示,在相同条件下, $x\text{Ru}/\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂的温度比纯 In_2O_3 高,表明 Ru 纳米粒子可以吸收更多的光子能量并将其转化为声子能量,从而提高催化剂温度。图 7h 的性能图表明,在纯 In_2O_3 上,甲醇的生成量在暗条件和光照条件下几乎没有变化,而 $2\text{Ru}/\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂在光照下的性能增强主要归因于 Ru 纳米颗粒中的光致热效应与光生载流子对反应物的激发,降低了反应的活化能(图 7i)。

4 光热催化反应器的设计与应用

要实现光热催化技术规模化,两个关键要素

不可或缺:一是开发高效且稳定的光热催化剂;二是反应设施的设计和优化,它直接影响太阳能转化效率以及传输效率。光热反应器可以根据不同的分类依据进行分类^[43]。

多年来,光热二氧化碳加氢反应主要在固定床反应器中进行,且该反应器支持两种操作模式。在连续流动固定床光热反应器中,进料气体从一端进入,在反应器内的固定催化剂层进行反应,反应产物则从另一端流出,进入气相色谱仪分析。Zhao 等^[44]利用连续流动固定床光热反应器研究了还原温度对催化剂性能的影响。在 $2.2 \text{ W}/\text{cm}^2$ 光强度的 Xe 灯照射下,他们将 50 mg FeCe 催化剂分散在透光石英纤维过滤器上。研究结果表明,经过 300°C 还原的 FeCe 催化剂展现出了最佳的 CO_2 转化率。间歇固定床光热反应器的操作类似于连续流动固定床反应器的操作,可以通过在反应器的取样口处使用注射器或取样袋定期收集气体产物样品。Chen 等^[32]使用间歇固定床反应器,将还原后的 CoFeAl 层状双氢氧化物(LDH)催化剂分散在透光石英过滤器上,然后在 300 W 氙灯照射下进行性能测试。结果表明,CoFe-650 催化剂在光照射下,温度能够提升至 310°C ,具有非常高的 CO_2 转化率(82.2%)和 C_{2+} 选择性(36.42%)。

一个合适的反应器设计需要综合考虑多个因素,包括反应器的建造材料、体积、形状、所使用的照射光类型,以及是否需要外部加热。通过这些综合设计,可以确保反应器能够在实际操作中提供高效的光热转化和催化反应效果^[2]。

5 总结与展望

双功能催化剂在光热 CO_2 加氢反应中的应用已取得显著进展。这些催化剂通过独特的光热协同作用,显著提高了反应效率,为高效利用太阳能和温室气体资源化提供了可行的路径。研究者们进一步通过构筑多样化的纳米结构、引入异质结、表面掺杂和表面缺陷、构筑界面效应、设计各种不同类型的光热反应器等策略促进光热催化。此外,研究者们结合先进的表征技术和机理研究,深入理解光响应能力和催化活性位点在反应过程中的作用,这为催化剂的设计提供了宝贵的理论指导。

然而,光热 CO_2 加氢反应的实际应用仍面临挑战。例如催化剂的光热转换效率和催化性能的

提升、催化剂稳定性等问题亟待解决。此外,复杂反应中间体的行为及反应机理的探索仍需加强,以指导开发更高效的催化剂。

未来,双功能光热催化剂的研究可从以下几个方面推进:(1)利用先进的计算模拟和高通量筛选技术设计具有优异光热效应的催化剂;(2)开发具有新型结构的多功能催化剂,实现更高效的协同效应;(3)强化对反应过程的原位表征和动力学研究,揭示深层机制;(4)结合可再生能源系统和设计更高效的光热反应器,推动光热催化 CO₂ 加氢技术的工业化进程。

参考文献:

- [1] Kong T T, Jiang Y W, Xiong Y J. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**(18): 6 579-6 591.
- [2] Wang L M, Chen W L, Zhang D D, Du Y P, Amal R, Qiao S Z, Bf J W, Yin Z Y. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(21): 5 310-5 349.
- [3] Fang S Y, Hu Y H. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**(9): 3 609-3 647.
- [4] Wang Z J, Song H, Liu H M, Ye J H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(21): 8 016-8 035.
- [5] Olah G A, Prakash G K S, Goepfert A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(33): 12 881-12 898.
- [6] Zhou L A, Martinez J M P, Finzel J, Zhang C, Swearer D F, Tian S, Robotjazi H, Lou M H, Dong L L, Henderson L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J. *Nat. Energy*, 2020, **5**(1): 61-70.
- [7] Zhang J Q, Chen H J, Duan X G, Sun H Q, Wang S B. *Mater. Today*, 2023, **68**: 234-253.
- [8] Ghossoub M, Xia M K, Duchesne P N, Segal D, Ozin G. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(4): 1 122-1 142.
- [9] Wang Z Q, Yang Z Q, Fang R M, Yan Y F, Ran J Y, Zhang L. *Chem. Eng. J.*, 2022, **429**: 21.
- [10] Granone L I, Sieland F, Zheng N, Dillert R, Bahnemann D W. *Green Chem.*, 2018, **20**(6): 1 169-1 192.
- [11] Luo Z S, Ye X Y, Zhang S J, Xue S K, Yang C, Hou Y D, Xing W D, Yu R, Sun J, Yu Z Y, Wang X C. *Nat. Commun.*, 2022, **13**(1): 10.
- [12] Yang W X, Godin R, Kasap H, Moss B, Dong Y F, Hillman S A J, Steier L, Reisner E, Durrant J R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(28): 11 219-11 229.
- [13] Shi M, Meng X C. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2023, **48**(89): 34 659-34 676.
- [14] Gao M M, Zhu L L, Peh C K, Ho G W. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(3): 841-864.
- [15] Webb J A, Bardhan R. *Nanoscale*, 2014, **6**(5): 2 502-2 530.
- [16] Verma R, Belgamwar R, Polshettiwar V. *ACS Mater. Lett.*, 2021, **3**(5): 574-598.
- [17] Zhu Y F, Xie B Q, Amal R, Lovell E C, Scott J. *Small Struct.*, 2023, **4**(6): 26.
- [18] Lv C, Bai X, Ning S, Song C, Guan Q, Liu B, Li Y, Ye J. *ACS Nano*, 2023, **17**(3): 1 725-1 738.
- [19] Wang Y, Du P P, Pan H Z, Fu L, Zhang Y, Chen J, Du Y W, Tang N J, Liu G. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(40): 8.
- [20] Song C Q, Liu X, Xu M, Masi D, Wang Y G, Deng Y C, Zhang M T, Qin X T, Feng K, Yan J, Leng J, Wang Z H, Xu Y, Yan B H, Jin S Y, Xu D S, Yin Z, Xiao D Q, Ma D. *ACS Catal.*, 2020, **10**(18): 10 364-10 374.
- [21] Zhang Z S, Mao C L, Meira D M, Duchesne P N, Tountas A A, Li Z, Qiu C Y, Tang S L, Song R, Ding X, Sun J C, Yu J F, Howe J Y, Tu W G, Wang L, Ozin G A. *Nat. Commun.*, 2022, **13**(1): 8.
- [22] Ning S B, Sun Y H, Ouyang S X, Qi Y H, Ye J H. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2022, **310**: 9.
- [23] Wang Z J, Song H, Pang H, Ning Y X, Dao T D, Wang Z, Chen H L, Weng Y X, Fu Q, Nagao T, Fang Y M, Ye J H. *Appl. Catal. B*, 2019, **250**: 10-16.
- [24] Chen Y, Zhang Y M, Fan G Z, Song L Z, Jia G, Huang H T, Ouyang S X, Ye J H, Li Z S, Zou Z G. *Joule*, 2021, **5**(12): 3 235-3 251.
- [25] Wang Z M, Xiao M Q, Wang X X, Wang H, Chen X, Dai W X, Yu Y, Fu X Z. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **592**: 12.
- [26] Zhang G L, Xu Q, Huang H, Zhou F, Yu L Y, Chen Q, Yang J R, Xiao Y L, Zhang Q. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, **63**(2): 968-979.
- [27] Li P, Zhang S L, Xiao Z R, Zhang H, Ye F, Gu J M, Wang J D, Li G Z, Wang D S. *Fuel*, 2024, **357**.
- [28] Wang G, Chen Z, Wang T, Wang D S, Mao J J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**(40): 8.
- [29] Liu L C, Puga A V, Cored J, Concepción P, Pérez-dieste V, García H, Corma A. *Appl. Catal. B*, 2018, **235**: 186-196.
- [30] Mateo D, Albero J, García H. *Appl. Catal. B*, 2018, **224**: 563-571.
- [31] Li J R, Xu Q, Han Y Y, Guo Z Y, Zhao L Q, Cheng K, Zhang Q H, Wang Y. *Sci. China-Chem.*, 2023, **66**(12): 3 518-3 524.
- [32] Chen G B, Gao R, Zhao Y F, Li Z H, Waterhouse G I N, Shi R, Zhao J Q, Zhang M T, Shang L, Sheng G Y, Zhang X P, Wen X D, Wu L Z, Tung C H, Zhang T R.

- Adv. Mater.*, 2018, **30**(3):8.
- [33] Cai M J, Wu Z Y, Li Z, Wang L, Sun W, Tountas A A, Li C R, Wang S H, Feng K, Xu A B, Tang S L, Tavasoli A, Peng M W, Liu W X, Helmy A S, He L, Ozin G A, Zhang X H. *Nat. Energy*, 2021, **6**(8):807-814.
- [34] Cai M J, Li C R, An X D, Zhong B Q, Zhou Y X, Feng K, Wang S H, Zhang C C, Xiao M Q, Wu Z Y, He J R, Wu C P, Shen J H, Zhu Z J, Feng K, Zhong J, He L. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(9):9.
- [35] Qi Y H, Jiang J W, Liang X C, Ouyang S X, Mi W B, Ning S B, Zhao L, Ye J H. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**(22):8.
- [36] Yang H B, Hung S F, Liu S, Yuan K D, Miao S, Zhang L P, Huang X, Wang H Y, Cai W Z, Chen R, Gao J J, Yang X F, Chen W, Huang Y Q, Chen H M, Li C M, Zhang T, Liu B. *Nat. Energy*, 2018, **3**(2):140-147.
- [37] Wang L B, Zhang W B, Zheng X S, Chen Y Z, Wu W L, Qiu J X, Zhao X C, Zhao X, Dai Y Z, Zeng J. *Nat. Energy*, 2017, **2**(11):8.
- [38] Ning S B, Xu H, Qi Y H, Song L Z, Zhang Q Q, Ouyang S X, Ye J H. *ACS Catal.*, 2020, **10**(8):4 726-4 736.
- [39] Lin L L, Wang K, Yang K, Chen X, Fu X Z, Dai W X. *Appl. Catal. B*, 2017, **204**:440-455.
- [40] Nguyen N T, Xia M K, Duchesne P N, Wang L, Mao C L, Ali F M, Yan T J, Li P C, Lu Z H, Ozin G A. *Nano Lett.*, 2021, **21**(3):1 311-1 319.
- [41] Li P Y, Liu L, An W J, Wang H, Guo H X, Liang Y H, Cui W Q. *Appl. Catal. B*, 2020, **266**:14.
- [42] Deng B W, Song H, Wang Q, Hong J N, Song S, Zhang Y W, Peng K, Zhang H W, Kako T, Ye J H. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2023, **327**:10.
- [43] Li Y C, Pei X Y, Wang Z J, Shi L, Song H, Ye J H. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2024, **12**(47):17 069-17 097.
- [44] Zhao J Q, Yang Q, Shi R, Waterhouse G I N, Zhang X, Wu L Z, Tung C H, Zhang T R. *NPG Asia Mater.*, 2020, **12**(1):9.