

文章编号: 1001-3555(2011)01-0084-06

## CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化水蒸气还原 CO<sub>2</sub> 反应研究

洪益娟, 张钦辉\*, 于建国

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 以商品 TiO<sub>2</sub>-P25 为原料, 通过浸渍法负载一定量过渡金属 Cu, 得到一系列不同含量的 CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂. 利用 X 射线衍射(XRD), X-射线光电子能谱(XPS), BET, 高分辨率透射镜(HRTEM), X 射线荧光光谱(XRF)和光致发光光谱(PL)等方法对催化剂进行了详细表征, 在自建的光催化反应器中评价了气态水光催化还原 CO<sub>2</sub> 反应的活性和 CH<sub>4</sub> 收率. 结果表明负载 CuO<sub>x</sub> 后的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料光催化性能显著提高, 其中 1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品紫外光照 72 h 后, CH<sub>4</sub> 生成量达到了 24.86 μmol · g<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>. 同时, CuO<sub>x</sub> 负载量、反应温度、反应时间等因素对 CH<sub>4</sub> 收率均有显著影响.

**关键词:** H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, 还原, TiO<sub>2</sub>, 光催化

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

国际气候变化专门委员会(IPCC)的研究表明, 人类的生产生活行为中以多种方式产生着引起全球变暖的温室气体. 尽管其它的温室气体的热捕获能力比 CO<sub>2</sub> 强, 但 CO<sub>2</sub> 因其浓度远大于其它温室气体而对温室效应负有主要责任. 以此为出发点, 在今后几十年中, 通过技术改进从根源上减少 CO<sub>2</sub> 的排放极为重要. 另一种重要思路是开发捕集 CO<sub>2</sub> 并转化为燃料或其它化学品. 然而, 采用化学方法将 CO<sub>2</sub> 转化为含碳有机物需要大量能量以激活化学性质极为稳定的 CO<sub>2</sub> 分子<sup>[1]</sup>, 反应条件极为苛刻, 如高温高压等. 如在不同的催化剂(Cu-Zn-Cr-Al 等)、温度(250 ~ 400 °C)和反应物组成(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2 ~ 3)等条件下, CO<sub>2</sub> 很容易被氢气分子还原生成 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 等液体燃料<sup>[2-4]</sup>, 但很明显它所需要的氢源以及化学能的提供仍不可避免地消耗大量矿物燃料, 而且通过矿物燃料提供所需能量的过程本身又不可避免的产生 CO<sub>2</sub> 气体. 因此利用太阳能, 以水做为还原剂光催化还原 CO<sub>2</sub> 生成 CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, HCHO, HCOOH 等产物的光催化反应过程就具有非常重要的研究意义. 因为此反应体系不仅具有温和可控的反应条件(室温), 同时还能有效的将太阳能转化为化学能, 便于存储和进一步转化利用.

采用半导体材料(如:TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CdS, 沸石和 ZnO)作为光催化剂可以强化氧化还原反应并/或减少高反应中心的形成<sup>[5]</sup>. TiO<sub>2</sub> 由于其适当的禁带宽度(锐钛矿型和金红石型分别为 3.2 eV 和 3.0 eV)、无毒无害、价廉易得, 以及良好的光稳定性等优点而从众多半导体材料中脱颖而出, 成为应用最为广泛的紫外线激发光催化剂. Halmann<sup>[5]</sup> 和 Anpo<sup>[7-9]</sup> 等人分别对半导体光催化剂在悬浮体系中的液-固多相催化反应和以气态水为还原剂的气-固多相催化反应进行了很好的总结, 总体上利用气态水作为还原剂时, 更加有利于 CH<sub>4</sub> 等气态产物的生成. 然而, CO<sub>2</sub> 的转化利用率依旧很低. 尽管造成低还原率的根本原因仍旧不能确定, 但这些研究对该反应的基本机理仍有较好的解释, 并对后续为了提高转化率和选择性的研究有所帮助.

为了解决这个问题, 许多人尝试通过在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂金属对其进行改性, 并发现转化率和选择性受到掺杂的金属种类所影响. 其中, I-Hsiang Tseng<sup>[10]</sup> 和 Anpo<sup>[8-10]</sup> 等对过渡金属离子 Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 对于 TiO<sub>2</sub> 的掺杂改性进行了一系列的研究, 研究表明 Cu 离子的加入可以有效地提高 CO<sub>2</sub> 在液相中的光催化反应体系效率. 不过关于 Cu 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 催化剂参与的 CO<sub>2</sub> 与水蒸气的反应仍需要更系统地研究. 论文对于基于这个想法所得到的初步研究结果进行了

收稿日期: 2010-11-11; 修回日期: 2011-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(20576031 & 20706014).

作者简介: 张钦辉, 男, 教授, 博士研究生导师, E-mail(qhzhang@ecust.edu.cn).

阐述,旨在研究  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  纳米复合物催化剂上气-固多相光催化还原  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CH}_4$  反应中各因素的影响规律.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

定量称取三水合硝酸铜晶体 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , A. R., 国药集团化学试剂有限公司) 配置硝酸铜溶液.

定量称取商品  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa Co. Ltd.) 按照  $\text{CuO}_x$  质量分数为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0%、10.0% 与相应浓度的硝酸铜溶液在旋转蒸发器中进行混合浸渍,于 333 K 连续搅拌 2 h 后开启旋转蒸发器,待溶液水分完全蒸发后继续升温至 363 K 并保持 30 min,随后在 383 K 下干燥 12 h. 将干燥好的样品移入管式石英炉,以  $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率程序升温至 773 K,空气气氛下焙烧 1 h 使  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  完全分解,得到不同质量含量的  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ .

### 1.2 催化剂的表征

样品的晶相结构采用日本 Rigaku D/max 2550 型 X 射线粉末衍射仪确定,入射光源为  $\text{Cu-K}\alpha$  靶,电压:40 kV 电流:100 mA,入射波长为 0.15405 nm,测试时将粉末样品于载玻片上加压制成片状,扫描范

围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ; 催化剂样品中  $\text{CuO}_x$  的实际负载量通过 Shimadzu XRF-1800 X 射线荧光光谱仪测定,  $\text{Ru-K}\alpha$  靶,工作电压 40 kV,工作电流 95 mA,根据激发金属发射特有荧光来对负载金属做定性和定量分析<sup>[11]</sup>; 采用 X-射线光电子能谱(XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例. 仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5 000C ESCA System; 采用条件为铝/镁靶,高压 14.0 kV,功率 250 W,真空优于  $1 \times 10^{-8}$  Torr. 样品的 BET 比表面积和孔径分布情况采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2 010 V5.02 型吸附仪测试,并通过 77 K 相对压力  $P/P_0 = 0.96$  时氮气的吸附量进行计算测定; 催化剂的表面形貌采用日本 JEOL 公司 JEM-2 100F TEM 进行观察,工作电压 200 kV,观察前将样品在无水乙醇中超声分散 10 min 后分散在铜格栅上; 催化剂对紫外光的响应采用 VARIAN 公司 Cary Eclipse 荧光光谱仪在常温下测定.

### 1.3 光催化反应器及催化剂评价实验

光催化反应评价在自建的封闭式水还原  $\text{CO}_2$  光催化反应器中进行(如图 1 所示). 实验选用直管紫外光高压灯(功率 300 W,主要工作波长 365 nm). 紫外灯和导线密封在双层 U 型水冷却器内层,外层通冷却水,防止长时辐照导致紫外灯和导线损坏. 微型反管式反应器中间放置石英平板以承载光催化剂.

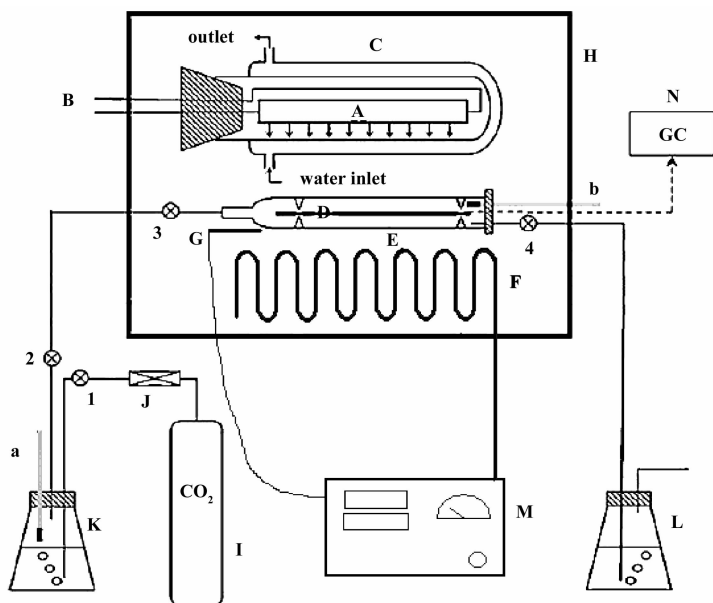


图 1 反应装置图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental set up

A - UV/Visible light; B - Electrical wire; C - U type terrarium; D - Quartz glass plate; E - Quartz glass reactor; F - Heating wire; G - Thermocouple; H - Insulation chest; I -  $\text{CO}_2$  cylinder; J - Gas flowmeter; K - Conical flask for de-ionized water; L - Absorption flask; M - Electric relay; N - Gas chromatography; 1 ~ 4 - Valve; a, b - Thermometer

反应开始前,称取定量催化剂超声分散在定量无水乙醇中,均匀铺展涂布在石英平板表面,烘干后形成催化剂薄层.然后打开阀1、2、3、4,控制CO<sub>2</sub>(99.5%)气体流速为10 mL·min<sup>-1</sup>,流经去离子水瓶K中鼓泡,带动常温(293K)的饱和水蒸气进入反应器E,此时水蒸气占总原料气的0.02,通混合气30 min后,关闭所有阀门,密闭反应器,开启紫外光源进行反应.CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等反应产物采用Agilent 6890 N series气相色谱仪FID检测器进行

表1 光催化剂的特性

Table 1 Physicochemical properties of the photocatalysts

Catalyst	w% of CuO <sub>x</sub> <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Anatase / % <sup>b</sup>	Crystallite size / nm <sup>c</sup>	
				Anatase	Rutile
TiO <sub>2</sub> (P25)	—	53.62	79.7	20.8	27.3
0.5% CuO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.56	40.19	75.9	21.5	32.5
1% CuO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	1.5	40.27	76.3	20.8	52.9
2% CuO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.3	35.61	76.7	23.7	43.5
3% CuO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.8	33.42	80.9	23.1	40.6

a. XRF results

b. Evaluated from equation 1

c. Evaluated from FWHM of XRD by Scherrer equation 1

P25 和不同含量的 CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱如图 2 所示,位于 2θ = 25.34° 和 2θ = 27.42° 处的两个峰分别对应于锐钛矿(101)晶面(d = 3.520 Å)和金红石的(110)晶面(d = 3.247 Å).根据这两个晶面的主要特征峰强度,可以依据公式 1 求得锐钛矿含量.其中, F<sub>R</sub> 为 TiO<sub>2</sub> 中金红石的含量, I<sub>A</sub> 和 I<sub>R</sub> 分别为锐钛矿(101)晶面和金红石的(110)晶面的积分强度.基于该公式所得到的不同催化剂中的锐钛矿含量列于表 1.

$$F_R = \frac{1}{1 + 1.26(I_R/I_A)} \quad (\text{Eq. 1})$$

可以看出,所有 CuO<sub>x</sub> 改性的 TiO<sub>2</sub> 样品, TiO<sub>2</sub> 的特征峰基本模式均与 P25 的模式相同(锐钛矿和金红石含量比例为 79:21),仅在 CuO<sub>x</sub> 负载量较大的样品中(≥3%),观察到对应于 CuO<sub>x</sub> 的衍射峰出现在 2θ = 35.6° 附近,峰强度随着 CuO<sub>x</sub> 负载量增大而增大.造成这种现象的原因可能是 CuO<sub>x</sub> 负载量过多以至于在 TiO<sub>2</sub> 表面团聚,而在较低 CuO<sub>x</sub> 含量的样品谱图中则并未观察到 CuO<sub>x</sub> 衍射峰的原因是负载物种具有较高的分散度. XRF 结果(见表 1)以及 HRTEM 照片证明了 CuO<sub>x</sub> 负载在 TiO<sub>2</sub> 载体上.

通过 XPS 表征发现催化剂催化剂表面的铜含量略大于 XRF 所测得的值,说明铜物种可能有表

定性和定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

负载铜的二氧化钛催化剂的具体性质列于表 1. 由表中可知,经过湿法浸渍后 TiO<sub>2</sub> 的表面积有一定程度的减小,并随着 CuO<sub>x</sub> 负载量的增大存在缓慢减小的趋势,但区别不大,据此推断比表面积大小对光催化反应能力影响不大.

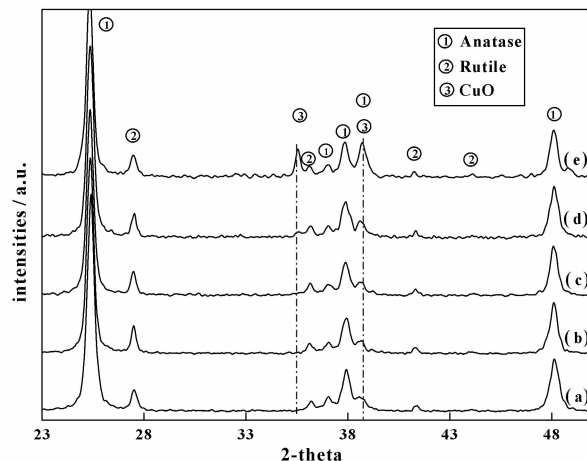


图2 P25 和 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of P25 and Cu/TiO<sub>2</sub> samples

a. P25; b. 1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>; c. 3% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>; d. 5% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>; e. 10% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

面富集的倾向.负载量较低的催化剂表面铜物种有两类,946 eV 附近的 +1 价铜以及 948 eV 附近的 +2 价铜,且 Cu<sup>+</sup> 含量随着 Cu 含量的增加而减少,当铜负载量增加到 10% 时 +1 价的铜物种已经消失,仅剩 +2 价的铜存在.据此可推测 +1 价铜物种的存在可能是由于 Cu 在催化剂表面高度分散所导致的,并且 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 的存在可能有利于氧化还

原反应的发生。

图3是催化剂样品的HRTEM图像,从图中可以清晰的观察到  $\text{TiO}_2$  载体颗粒大小约为 20 ~ 50 nm. 在载体颗粒表面可以观察到许多浅灰色的微小

凸起,即为负载的  $\text{CuO}_x$ . 大小尺寸约为 3 ~ 4 nm, 分布均匀分散,与图2对应可映证低负载量催化剂XRD谱图中没有对应于铜的特征峰出现是因为  $\text{CuO}_x$  高度分散。

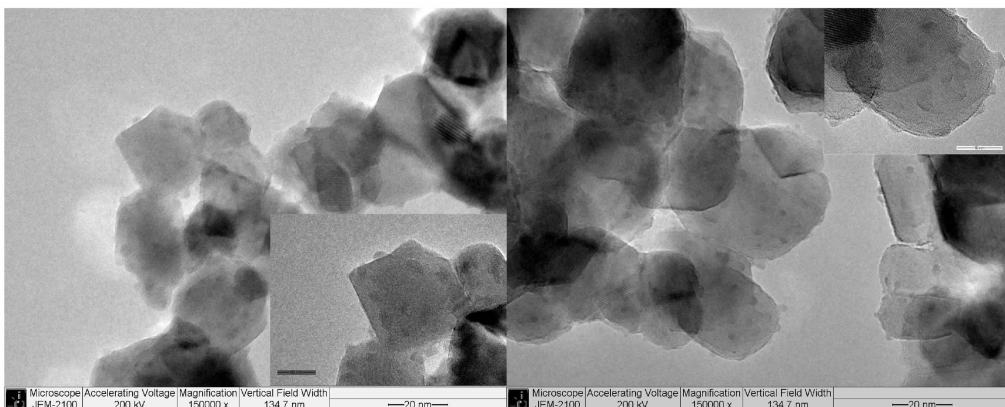


图3 1%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  (a) 和 0.5%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  (b) 催化剂的 HRTEM 图

Fig. 3 HRTEM images of (a) : 1%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  and (b) : 0.5%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  samples

在光催化反应中,光催化剂受光激发后会产生电子和空穴,其中有一部分电子和空穴起氧化还原作用,另一部分则会复合,能量以光的形式释放出来. 图4是常温下测得的  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  催化样品的光致发光谱图. 样品在 260 nm 波长紫外光下被激发,所有被激发的电荷从激发态返回到基态的过程中辐射衰变能量以光的形式散发出去<sup>[8]</sup>,在波长 510 ~ 550 nm 的范围发生响应。

从图中可以看出经过  $\text{CuO}_x$  负载的  $\text{TiO}_2$  催化剂对于紫外光的相应强度比空白  $\text{TiO}_2$  强,从激发态恢复到还原态所需的时间也更长. 这说明  $\text{CuO}_x$  的负载强化了光生空穴-电子对的产生并延长了其寿命,有效抑制电子和空穴的复合. 但负载量过高可能导致  $\text{CuO}_x$  颗粒以及催化剂颗粒团聚,阻塞活性位,从而对紫外光相应变弱,影响催化效果。

## 2.2 光催化反应评价

光催化水还原  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CH}_4$  的反应效率仍然非常低,原料气中的  $\text{CO}_2$  在反应中仅有少量能够被还原,绝大部分  $\text{CO}_2$  未发生改变,因此目前只能通过检测对产物生成量的检测来评价反应实际进行情况,还不能采用传统的催化反应中转化率等指标来评价反应效率。

在加入催化剂只进行加热但没有紫外灯照射,以及有紫外光照射和加热但不加入催化剂的条件下分别进行了对比实验,结果并未检测到任何新生产物,证明紫外光和催化剂是本光催化反应的不可或

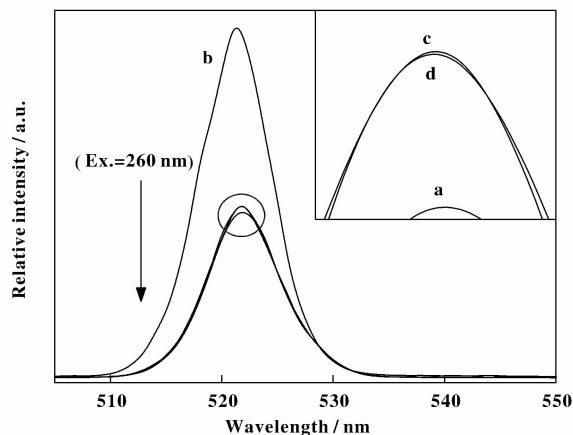


图4 激发波长 260 nm 下不同  $\text{CuO}_x$  含量的  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂和 P25 光致发光谱图

Fig. 4 Photoluminescence spectra of  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  with different  $\text{CuO}_x$  loading amount and P25, excitation at 260 nm  
a. P25; b. 1%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ ; c. 0.5%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ ; d. 2%  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$

缺因素. 在催化剂颗粒干燥情况下均匀分布在石英玻璃板表面和经过超声涂布的条件下进行了对比试验,结果表明超声分散能有效增大催化剂接触光照面积,从而提高催化效果。

未经负载的空白  $\text{TiO}_2$  (P25) 在 333 K, 紫外光照 17 h 后几乎检测不到产物生成. 相同条件下,负载  $\text{CuO}_x$  含量分别为 0.5%、1%、2% 和 3% 的样品反应有较好的催化效果,色谱检测结果表明,气态水光催化还原  $\text{CO}_2$  反应气体产物主要是  $\text{CH}_4$ , 同时

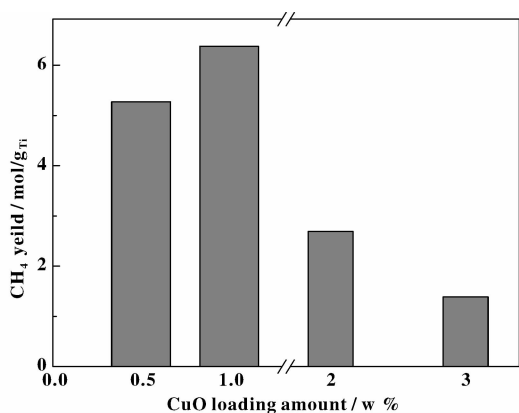


图5 CuO<sub>x</sub>负载量对光催化CO<sub>2</sub>生成CH<sub>4</sub>的影响

Fig. 5 Effect of CuO<sub>x</sub> loading amount on CH<sub>4</sub> yield

还有少量的CO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>生成,其中主要产物CH<sub>4</sub>产率结果如图5所示.可以观察到含量为1.0%的CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂催化效果最好,17 h产量达到6.38 μmol/g<sub>Ti</sub>,对应光致发光所得到的结果可以推测CuO<sub>x</sub>的负载促进了光生-空穴电子对的产生和分离,使得反应物被氧化/还原的几率增加,从而改善催化效果.

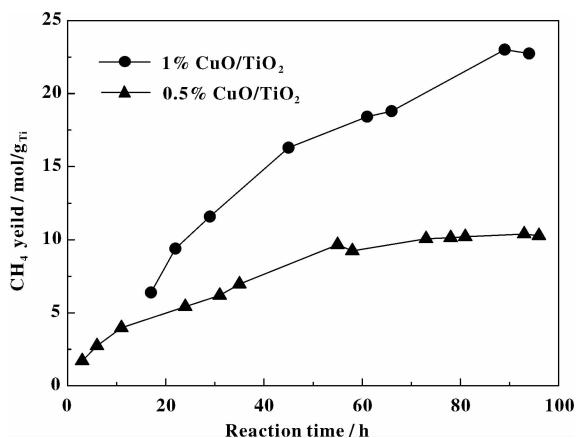


图6 光照时间对光催化CO<sub>2</sub>生成CH<sub>4</sub>的影响

Fig. 6 Effect of UV irradiation time on CH<sub>4</sub> yield

为了探讨紫外光照时间对CH<sub>4</sub>生成量的影响,考察了1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>和0.5% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在333 K,光照0~93 h内CH<sub>4</sub>的产量,实验结果如图6所示,CH<sub>4</sub>的生成量随着时间增加而增长,在反应初期,CH<sub>4</sub>的生成速率较快,而到了后期速率逐渐下降,反应72 h时CH<sub>4</sub>积累量分别达到24.86 μmol/g<sub>Ti</sub>和10.06 μmol/g<sub>Ti</sub>后趋于平缓,说明催化剂随着反应时间延长存在逐渐失活的现象,重复使用时没有产物测得.

图7显示了反应温度与CH<sub>4</sub>收率的关系.实验对比研究了0.5% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在反应温度分

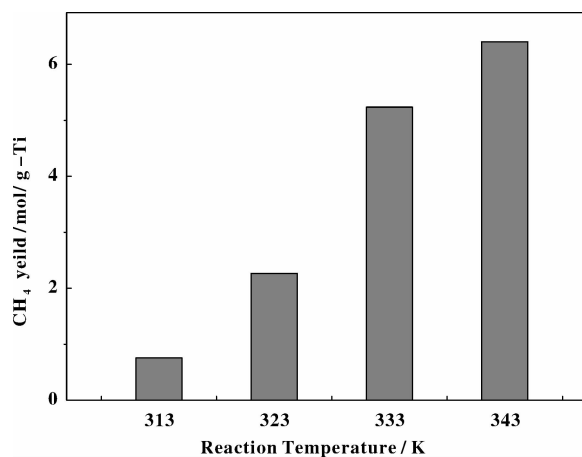


图7 0.5% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在不同温度下CH<sub>4</sub>的产量

Fig. 7 CH<sub>4</sub> yield on 0.5% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst at different reaction temperatures

别为313、323、333、343 K,鼓泡温度293 K,紫外光照射17 h后的CH<sub>4</sub>收率,结果表明在较低温度下CH<sub>4</sub>生成量很少,CH<sub>4</sub>收率随着反应温度的升高而增大,反应温度343 K,1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂上CH<sub>4</sub>收率达到6.406 μmol/g<sub>Ti</sub>.说明较高的反应温度,不仅有利于CH<sub>4</sub>等产物从催化剂表面脱附,更能够增强激发电子和空穴与反应物之间的有效碰撞几率,提高反应速率<sup>[12]</sup>.

### 3 结 论

采用浸渍法所制备不同含量的CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>光催化剂,CuO<sub>x</sub>掺杂可以提高TiO<sub>2</sub>的光催化效率.由于CuO<sub>x</sub>的掺杂,使得催化剂对紫外光响应变强,光生空穴-电子对增多从而具有很好的催化活性和寿命,其中1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>样品催化效果最好,CH<sub>4</sub>的收率随着紫外光照时间,反应温度的提高而增加.反应温度在333 K,紫外光照射17 h后,1.0% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂上CH<sub>4</sub>的收率达到了6.38 μmol/g<sub>Ti</sub>.

### 参考文献:

- [1] Kohno. Y, Hayashi. H, Takenaka. S, *et al.* *J. Photochem. Photobiol.*, A [J], 1999, **126**: 117 - 123
- [2] Brown Bourzutschky. J. A, Homs. N, Bell. A. T. *J. Catal.* [J], 1990, **124**: 73 - 85
- [3] Mizuno N, Fujii H, Igarashi H, Misono M. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1992, **114**: 7 151 - 7 158
- [4] Leitner W, *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 1995, **34**: 2 207 - 2 221
- [5] a. Zhang Jin-long, Chen Feng, He Bin. *Photocatalytic*

- [M]. ECUST Press, 2004: 35 – 42
- b. Wang Xi-tao (王希涛), Zhong Shun-he (钟顺和), Qin Chun-hong (秦春红). *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(4): 358 – 362
- c. Tang Yu-chao (唐玉朝), Huang Xian-huai (黄显怀), Li Wei-hua (李卫华). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(4): 363 – 371
- [6] Chen Jing, Liu Yin-feng, Hua Jia-dong. *Chem. [J]*, 2003, (3): 184 – 191
- [7] Halmann M., Gratzel (Ed.) M., New York[M], Academic Press, 1983, 510 – 531
- [8] Anpo M., Yamashita H., Ichihashi Y., *et al. J. Electroanal. Chem. [J]*, 1995, **396**: 21 – 26
- [9] Anpo M., Yamashita H., Ikeue K., *et al. Catal. Today [J]*, 1998, **44**: 327 – 332
- [10] I-Hsiang Tseng, Jeffrey C. S. Wu, Hsin-Ying Chou. *J. Catal. [J]*, 2004, **221**: 432 – 440
- [11] Ikeue K., Nozaki S., Ogawa M., *et al. Catal. Today [J]*, 2002, **74**: 241 – 248
- [12] Margui E., Queralt I., Hidalgo M.. *Trends Anal. Chem. [J]*, 2009, **28**(3): 362 – 372

## Study of Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O Vapor on CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

HONG Yi-Juan, ZHANG Qin-Hui\*, YU Jian-Guo

(State Key Lab of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

**Abstract:** Using TiO<sub>2</sub>-P25 as a main material, CuO<sub>x</sub> loaded TiO<sub>2</sub>-P25 photocatalysts were prepared via wet impregnation method. The catalysts were characterized with powder X-Ray Diffraction (XRD), XPS, BET, High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and photoluminescence (PL). The photoactivity of the catalysts was tested by photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O vapor to produce chemically valuable compound including CH<sub>4</sub> in self-build experimental set up. The experiment results suggested that the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> was improved remarkably with the loading of CuO<sub>x</sub> on the catalyst surface. The CH<sub>4</sub> yield on 1% CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> reached 24.86 mol · g<sub>Ti</sub><sup>-1</sup> after 72 h UV irradiation, and the CuO<sub>x</sub> loading amount, the reaction temperature, reaction time also had great effect on CH<sub>4</sub> yield.

**Key words:** H<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>; reduction; TiO<sub>2</sub>; photocatalysis