

文章编号: 1001-3555(2022)05-0499-14

光热催化还原二氧化碳反应器研究进展

唐文彬, 张志翔*, 池家晟, 陈铭夏, 江 治, 上官文峰*

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 光热催化还原技术是二氧化碳资源化的研究热点之一. 设计高效的新型催化剂材料, 是构建有效的光热催化反应体系的重要内容, 而开发与催化材料适配的反应器, 则可以最大化地发挥催化剂的性能, 是光热催化放大反应的关键. 我们综述了光热催化反应器的不同形式, 讨论了光热催化关键变量温度、光照、给料类型和运行方式对反应器设计的影响. 总结了反应器设计的局限性和挑战性, 对光热催化还原二氧化碳的技术发展提出了展望.

关键词: 光热催化; 二氧化碳还原; 反应器设计

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.05.008

随着人类社会的发展, 人们对石化能源的依赖也越发严重, 大气中的CO₂水平已从工业化前的280 × 10⁻⁶快速升高至400 × 10⁻⁶(体积分数)以上, 一系列的环境问题和能源问题也随之而来. 将二氧化碳用作生产绿色燃料的原料, 是有效控制碳排放, 实现碳中和的手段. 已有多种方式可以实现CO₂资源化, 例如加氢热催化、光催化、生物转化和光热催化等. 二氧化碳加氢反应是热力学有利的反应^[1], 所以升温热催化有利于反应的进行. 而光催化利用光照在光催化剂上激发的电子-空穴对来完成还原反应, CO₂转化效率低, 只能达到 μmol·g⁻¹·h⁻¹的量级^[2]. 因此, 为了在更加温和的反应条件下获得尽可能高的转化效率, 目前光热CO₂催化越来越受到关注. 它利用太阳光和热能的耦合作用来驱动反应, 在利用温度提高带来的热力学作用的同时, 光诱导光生载流子协同作用, 弥补了单一反应的缺陷.

现已有大量针对CO₂催化转化的研究报道, 主要集中在催化剂的制备、催化活性以及反应机理的探究^[3]. 然而, 对直接影响光热催化反应环境的反应器的结构设计和研究, 鲜见报道. 我们阐述了热和光在激活CO₂分子方面各自的作用, 总结了过往研究中出现的反应器类型和特征, 分析了温度、光照和进料方式等因素对光热催化反应的影响, 讨论了光热反应的各种反应器设计的局限性和难点, 并

对未来光热反应器的发展做了初步展望.

1 光热催化

绿色植物通过“光合作用”将CO₂和H₂O等无机原料转化为有机物, 如图1所示, 而“人工光合作用”是模拟自然界的“光合作用”, 通过催化剂等手段在光驱动下将CO₂与H₂O/H₂转化为燃料或化工原料等资源^[4]. “人工光合作用”的研究目标是获得耗能低、效率高、具有经济性的CO₂转化途径^[5], 研究热点主要集中于光催化、电催化、热催化和光热催化还原CO₂. 由于二氧化碳分子本身C—O键焓高达750 kJ/mol, 具有高稳定性, 需要克服较高的能量壁垒才能实现转化^[6], 因此产物主要是C1产物(一氧化碳^[7]、甲烷^[8]、甲醇^[9]等), 也有少数研究报道能够得到C2产物^[10].

光催化通常在常温常压下进行, 耗能低, 但是反应效率不高且伴随催化剂光腐蚀等稳定性不足的问题. 电催化CO₂还原的能量利用率高, 但是水溶液中CO₂还原反应不可避免地会与质子还原反应竞争, 产物的选择性难以控制, 液相或者气相产物的分离在面向产业化时也会增加成本^[12]. 热催化支持高流量反应, 便于工业化应用, 得到了广泛研究, 但热源本身需要消耗能量, 能量成本过高且高温环境对反应器的要求也较高^[13].

收稿日期: 2022-08-10; 修回日期: 2022-09-20.

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502001)和国家自然科学基金(21773153) (National Key R&D Program of China (2018YFB1502001) and National Natural Science Foundation of China (21773153)).

作者简介: 唐文彬(1998-), 男, 上海交通大学硕士, 研究方向光催化二氧化碳还原(Tang Wen-bin(1998-), Male, Shanghai JiaoTong University, research interests in photocatalytic carbon dioxide reduction).

* 通信联系人, E-mail: shangguan@sju.edu.cn; E-mail: zixon@sju.edu.cn. Tel: 021-34206020.

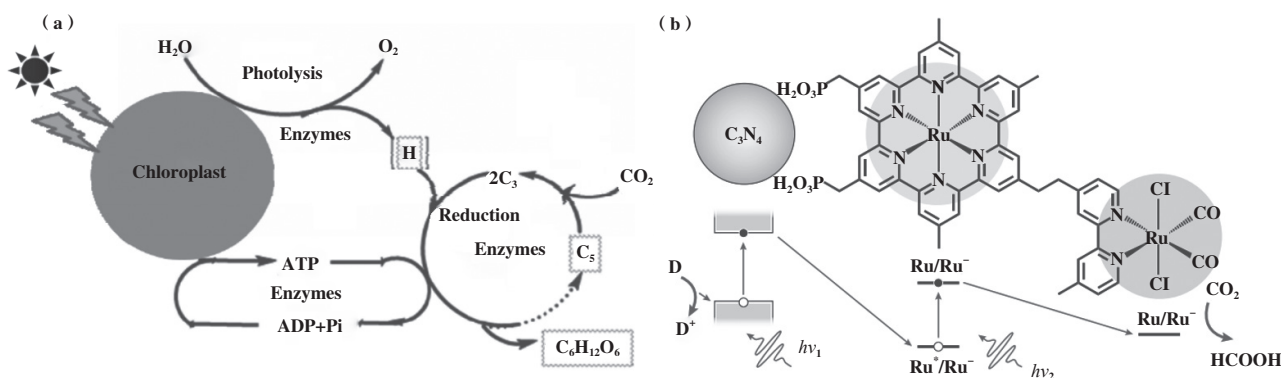


图1 (a) 自然光合作用示意图; (b) 人工光合作用示意图(该系统能够将 CO_2 以 99% 的选择性还原为 HCOOH)^[11]

Fig.1 (a) Schematic diagram of natural photosynthesis; (b) Schematic diagram of artificial photosynthesis^[11]

(The system is able to reduce CO_2 to HCOOH with 99% selectivity)

分子热运动始终存在^[14], 所以光催化反应不可避免地受温度变量影响^[15]. 光热催化通常被定义为太阳能与热能耦合进行的催化反应, 实际上这进一步强调了热效应在光催化反应中的作用, 光热催化涉及热化学和光化学^[16], Han 等^[17]通过控制光照和温度两个变量进行实验, 结果证明光照相比温度对反应的影响更加关键, 是控制产物选择性和产率的主要驱动力. 如图2所示, 传统的光催化机理已

基本达成共识: 半导体材料吸收能量大于带隙能量 (E_g) 的入射光子, 激发出电子-空穴对在复合前迁移到催化剂表面, 与吸附的反应物发生氧化还原反应. 但光催化性能受载流子分离和迁移效率的严重限制, 多样的半导体材料、调节带隙结构或表面性质等手段可以有效地提升光催化效果. 但要实现工业规模的 CO_2 转化仍有很大的难度^[18].

热能在光催化过程中的作用在以往的研究中常

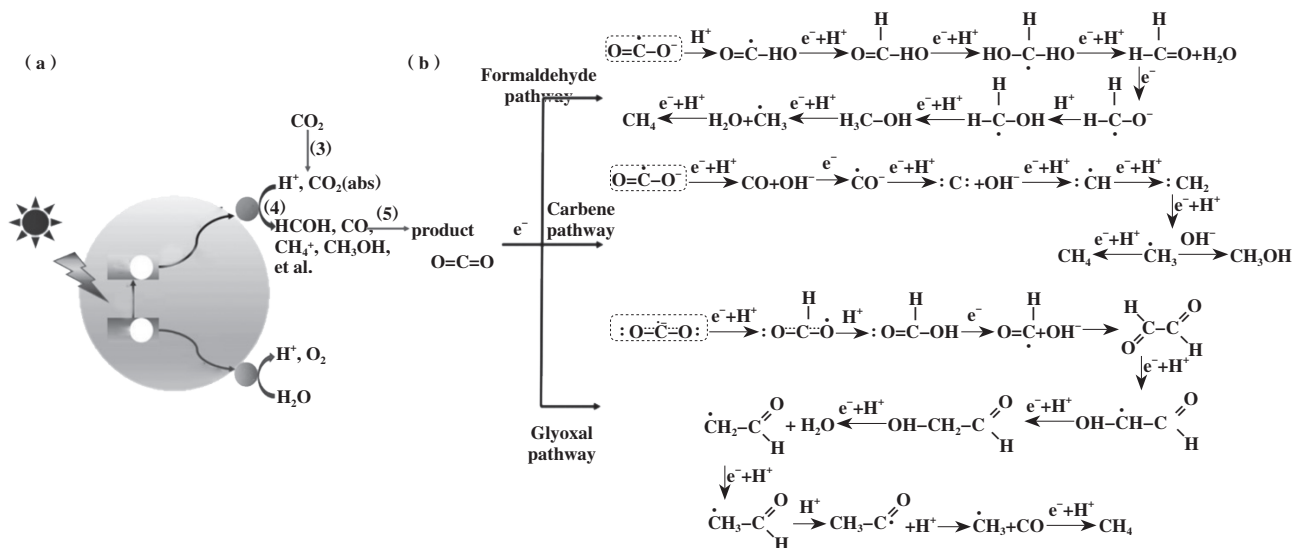
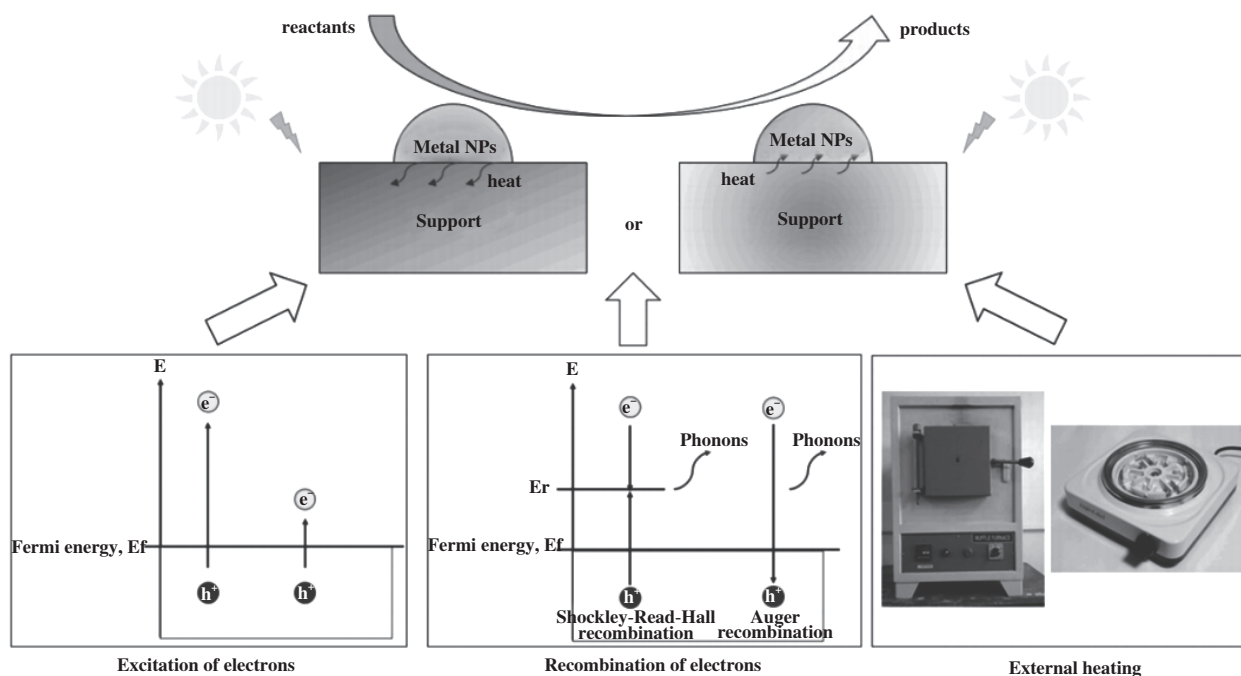


图2 (a) 光催化还原 CO_2 示意图^[19]; (b) 光催化还原 CO_2 的常见路径^[20]

Fig.2 (a) Schematic diagram of photocatalytic reduction of CO_2 ; (b) Common pathways of photocatalytic reduction of CO_2 ^[20]

常被忽视, 传统的热催化 CO_2 加氢反应是提供热量以达到反应所需的活化能, 这种方法转化率高, 但存在反应温度过高, 催化剂易失活等问题. 而光热催化所需的温度相对温和, 热能来源主要有两种: (1) 光热效应产生的热能, 包括太阳能集热和光照引

起的表面等离子体效应; (2) 热电偶、加热炉等额外加热手段引入的热能. 光催化过程中热能主要体现在系统温度的升高上, 如图3所示, 温度升高可以帮助改善单一光催化的不足: 一方面, 陷阱位点捕获的光电子在热激活下可以向半导体导带(CB)第二

图3 光热催化反应过程示意图^[21]Fig.3 Schematic diagram of photothermal catalytic reaction process^[21]

次跃迁,有助于抑制电子-空穴对的复合;另一方面,高温环境下有利于加速光载流子在催化剂上的迁移.此外,热能会改善传质过程,有利于反应物和产物分子的扩散.在热力学方面,吸热光反应在热辅助下的自发趋势也变得更

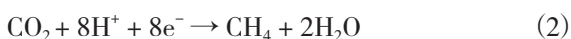
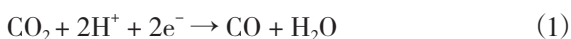
高.光热的协同作用通常使反应更容易发生.其中光的作用机理主要体现在激发反应物和有效降低反应所需的温度和活化能等方面.Lu等^[22]发现在光热催化条件下 Au/CeO₂的 CO₂转化率约为热催化的10倍,原位红外光谱发现单一热催化过程中不存在 Au-H物种,光照激发 Au产生 LSPR效应,促进 H₂的快速活化和解离产生 Au-H中间体,解离的 H*迅速与 CO₂相互作用,光的加入改变了反应途径.Upadhye等^[23]发现,将光引入反应体系后,CO₂催化还原的活化能从47降低到35 kJ/mol,并提高了羟基的加氢和分解速率.而热的作用机理主要表现在提高扩散吸附速率、电子转移和化学反应的速率等方面,在反应热力学和动力学方面提供穿过活化能垒所需的能量,促进CO₂的催化还原并使氧空位等缺陷成为重要的活性位点,抑制载流子复合^[24].整个反应体系温度的升高会极大地促进分子的不规则热运动,从而促进反应物向催化剂表面的吸附和扩散.CO₂裂解是吸热反应,高温可促进反应,使CO₂

的光热协同催化还原更快.Xie等^[25]的研究中纳米 ZnO被紫外线照射和热能共同激发,光生电荷载流子的分离效率随着温度的升高而显着提高.这种增强可以归因于 ZnO样品中单空位和空位簇等缺陷的存在造成的电离杂质散射和位错散射的影响,也归因于随着温度升高纳米 ZnO样品的电导率增加等因素.Xu等^[26]利用UV诱导光生V_o的产生,并将氧空位引入热反应过程中,将光热过程分离,采用原位DRIFTS和DFT发现CO₂吸附后,电子转移到CO₂上形成CO₂⁻.随后,CO₂⁻的O原子更容易被V_o捕获,CO₂在热作用下裂解为CO.光的作用可以降低活化能,激发反应物,而热提供穿过活化能垒所需的能量并抑制载流子复合,从而形成光热协同,互相促进.

CO₂氢化还原的原始反应物一般是CO₂/H₂O或CO₂/H₂,光热CO₂加氢反应的产物通常是CO、CH₄、CH₃OH和长链烷烃/醇^[27].碳氢化合物和含氧化合物大多以CO*作为中间体产生.在大多数研究中,CO是突出的产物.如果使用强烈吸附CO*并有利于后续加氢过程的催化剂,CO*不能及时解吸并添加H*继续转化,则会产生CH₄或其他烃/氧化物.O'Brien等^[28]研究在倒置硅蛋白石光子晶体载体上溅射Ru薄膜,在环境温度下以2470 mW·cm⁻²的高强度太阳模拟光照射得到2.8 mmol·g⁻¹·h⁻¹的

CH₄产率, H₂在带电的[Ru(0001)]⁻¹表面分解并吸附, 形成 Ru—H键. CO₂分子吸附在带负电荷的[Ru(0001)]⁻¹表面时会发生弯曲, 弯曲的CO₂分子高度不稳定而被转化, Ru表面上的高密度H增强了Sabatier反应. 如果催化剂有利于多电子转移或使用富电子催化剂, C₂₊产物也会出现, Li等^[29]对MgFeAl层状双氢氧化物纳米片进行氢还原制备了一系列新型Fe基催化剂, 其中500℃下还原生成了一系列新型Fe基催化剂, 其中500℃下还原生成的Fe/FeO_x@MgO-Al₂O₃因其FeO_x相可以抑制Fe⁰纳米粒子上的-CH₂和-CH₃加氢, 从而增强了C—C耦合反应, 提高了对C₂₊产物的选择性, 光照下将CO₂光热转化为C₂₊的选择性达到了52.9%.

多电子反应的产物如(1)–(4)所示:



甲烷干式重整反应也是CO₂还原的重要反应, 反应如(5)所示:



与氢化反应相比, 利用资源丰富的CH₄光热催化还原CO₂产物生产效率更高, 同时具有较高的光利用效率, 因此大多可以进行流动式反应, 作为强吸热反应($\Delta H_{298} = 247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)该反应通常在高温下进行热催化, 但在高温下易发生向单质碳进行的还原反应, 快速的碳沉积易使催化剂失活, 因此光热催化成为甲烷干式重整反应的新思路. Wu等^[30]在Co掺杂的Al₂O₃纳米片上负载了Co, 在聚焦UV-vis-IR照射下以CH₄进行光热催化CO₂还原, 得到CO和H₂的产率为43.46和39.42 mmol·g⁻¹·min⁻¹, Co纳米颗粒和Co掺杂的Al₂O₃都可以作为光吸收剂, 可以有效吸收整个光谱波段的光照, 光热转换以及聚焦辐照的热效应使表面温度升高, 显著降低了CH₄还原CO₂的活化能, 从而获得高光热催化活性. 由于CO歧化抑制碳沉积, 光活化还提高了催化剂的耐久性. 此外, Wu等^[31]合成了Ni_{1.60}Co/Co-Al₂O₃再进一步将产率提高至50.99 mmol·g⁻¹·min⁻¹ CO和39.42 mmol·g⁻¹·min⁻¹ H₂, 并得到29.7%的光致化学效率. Zhou等^[32]将Cu_{19.8}Ru_{0.2}在12.8 W·cm⁻²白光照射下进行催化反应, CH₄和CO₂流速均为8 mL·min⁻¹, 光热效应使表面温度接近850℃, 最终产物只有H₂和CO, 由于一定逆水煤气变换(RWGS)的存在, 最终甲烷转化率为35%. Huang等^[33]设计的SCM-Ni/

SiO₂用二氧化硅簇修饰镍纳米晶体的表面, 从而在动力学上抑制了活性位点Ni纳米晶体上的碳沉积, 提高了耐久性, 并在聚焦的太阳光下连续流动反应产出19.90 mmol·g⁻¹·min⁻¹ CO和17.10 mmol·g⁻¹·min⁻¹ H₂. 这类反应中聚光使表面温度上升, 在超过平衡温度时, 光热反应发生并在光活化的帮助下解离CH₄, 光活化还帮助抑制CO的歧化, 从而减少碳沉积^[34].

不同体系下进料不同, 变量控制方法也不同, 反应器也需要做出相应的调整以适配不同体系的反应, 多年来已有许多针对光热催化还原二氧化碳的研究, 表1概述了近年来已报道的光热催化体系及反应器. 充分设计的反应器不仅能合理控制温度和光照两个变量, 最大化反应效果, 还能改善研究人员操作体验, 更加方便地进行测试.

2 光热催化反应器

多年来在对光热反应的广泛研究中, 出现了各式各样的反应器, 在已有的研究报道中, 主流的反应器类型包括浆料型反应器、流化床反应器、光纤组合反应器和固定床反应器等, 见表2.

浆料式反应器应用广泛, 反应器中同时存在固相、液相和气相三项, 气相鼓入产生的气泡会导致催化剂的光穿透有限, 光反应表面积减少, 光利用效率较低, 并且回收过程中催化剂难以分离, 存在一定损失. 流化床反应器可以促进均匀的颗粒混合和温度分布, 但通常需要更大的容器尺寸, 因此成本更高. 光纤反应器催化剂薄膜支撑在熔融石英光导棒上, 气体流过反应器内部的开放区域时, 挡板不仅可以固定玻璃棒, 还可以引导反应器内部的流动模式, 更好地混合反应物. 可以提供高反应表面积, 进而提高催化剂催化效果, 但光纤热量积累会导致催化剂失活, 且侧面照明下光传输距离有限. 对于固定床反应器, 可以实现高比表面积, 并且系统可以在高流入速率下正常运作, 是目前主流的反应器, 但因为催化剂制膜装载存在光学暗区, 光利用效率低^[53].

理想的反应器应提供高反应表面积、低反应压降和高光子利用率; 在微观尺度上, 应控制催化剂整体的厚度和孔隙率, 使催化剂参与反应时的厚度和孔隙率做到协调以平衡反应物接触面积和光照接收面积^[53]. 尽管反应器多样, 但仍可按它们的主要特征从3个角度进行分类: 反应器运行方式、温度

表 1 光热催化 CO₂ 还原反应器系统及其操作参数和特性概述Table 1 Summary of photothermal catalytic CO₂ reduction reactor system and its operating parameters and characteristics

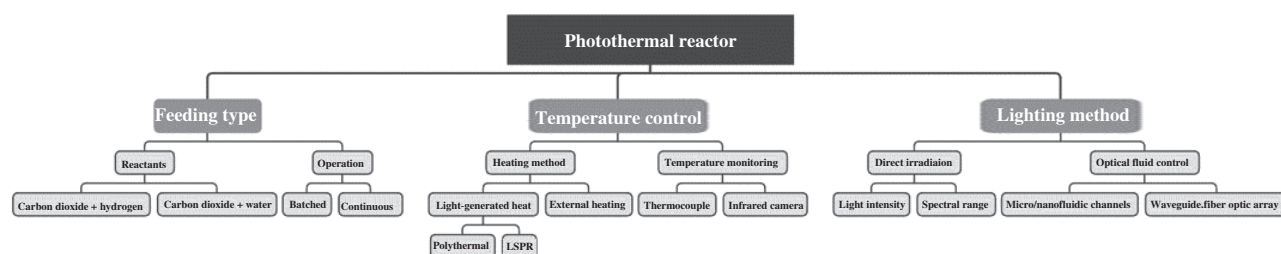
Reactor	Catalyst	Lightsource	Operating parameters	Results	Ref.
Continuous	21%Co/Al ₂ O ₃	1.3 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ : He=1 : 4 : 5 T=292 °C	S _{CH₄} =97.7% Y _{CH₄} =6.036 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[35]
Continuous	10Cu5Ga/CeO ₂	1.95 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 1 q=20 mL·min ⁻¹	S _{CO} =99.9% Y _{CO} =111.2 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[36]
Batched	Bi ₂ S ₃ /UiO-66	300 W Xe lamp	206 mL reactor volume Humid CO ₂ (5% H ₂ O)	Y _{CO} =25.6 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[37]
Continuous	Ni/Nb ₂ C	300 W Xe lamp	CO ₂ : H ₂ : N ₂ =1 : 1 : 3 q=10 mL·min ⁻¹	S _{CH₄} =83.4% Y _{CH₄} =72.5 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[38]
Batched	1.2%Cu@P25	600 W Fresnel lens condensing	Humid CO ₂ P=1.5 × 10 ⁵ Pa	Y _{CO} =7.63 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[39]
Continuous	Au-Ru/TiO ₂	500 W Hg lamp	CO ₂ : H ₂ : Ar =37 : 9 : 4 q=2 mL/min ⁻¹ T=150 °C	S _{CH₄} =99% Y _{CH₄} =1.60 × 10 ⁴ mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ Y _{CH₄} =243 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[40]
Batched	2%Pd@SiNS	300 W Xe lamp 10 W·cm ²	CO ₂ : H ₂ =1 : 1 T=170 °C	Y _{CO} =74 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[41]
Continuous	Al@Cu ₂ O	supercontinuum fiber laser	CO ₂ : H ₂ =1 : 1 q=10 mL·min ⁻¹ T _{surface} =175 °C	Y _{CO} =2.03 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[42]
Batched	In ₂ O _{3-x} (OH) _y / SiNW	2 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 1 T=150 °C	Y _{CO} =22 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[43]
Batched	In ₂ O _{3-x} /In ₂ O ₃	300 W Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 1 P=2.07 × 10 ⁵ Pa	Y _{CO} =23.883 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[44]
Batched	RuO ₂ /STO	108 mW·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 4 P=1.3 × 10 ⁵ Pa T=150 °C	S _{CH₄} =100% Y _{CH₄} =14.6 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ X _{CO₂} =89.5%	[45]
Continuous	FeO-CeO ₂	2.2 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ : Ar =15 : 60 : 25 q=15 mL·min ⁻¹ P=1.8 × 10 ⁵ Pa	S _{CO} =99.87% Y _{CO} =19.61 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ X _{CO₂} =43.63%	[46]
Batched	Ru/i-Si-o	2.47 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 4	Y _{CH₄} =2.8 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[28]
Batched	C-In ₂ O _{3-x}	2.98 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ =1 : 4 330 mL reactor volume	Y _{CO} =123.6 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[47]
Batched	Fe/FeO _x @MgO- Al ₂ O ₃	1.88 W·cm ² Xe lamp	CO ₂ : H ₂ : Ar =15 : 60 : 25 P=1.8 × 10 ⁵ Pa	S _{CH₄} =47.1% S _{CH₄} =52.9% X _{CO₂} =50.1%	[29]
Microchannel	In/TiO ₂	150 mW·cm ² Hg lamp	P _{CO₂} =2000 Pa P _{H₂O} =7400 Pa T=100 °C	Y _{CO} =962 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ Y _{CH₄} =55.4 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ Y _{CO} =43.46 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ Y _{H₂} =39.42 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[48]
Continuous	Co/Co-Al ₂ O ₃	500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=30 : 19.3 : 40.7 q=89.2 mL·min ⁻¹	Y _{H₂} =39.42 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =27.1% Y _{CO} =19.9 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[30]
Continuous	SCM-Ni/SiO ₂	500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=9.8 : 9.7 : 80.5	Y _{H₂} =17.1 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =12.5% Y _{CO} =74.57 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[33]
Continuous	Ni/Mg-Al ₂ O ₃	5500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=29.15 : 28.96 : 41.89 q=90.36 mL·min ⁻¹	Y _{H₂} =69.71 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =32.9% Y _{CO} =89.41 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[49]
Continuous	Pt/Co-Al ₂ O ₃	500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=28.6 : 28.7 : 42.7 q=89.8 mL·min ⁻¹	Y _{H₂} =75.6 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =27.2% Y _{CO} =6.0 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[50]
Continuous	Pt/CeO ₂ -MNR	500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=10.2 : 10.2 : 79.6 q=120.5 mL·min ⁻¹	Y _{H₂} =5.7 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =10.3% Y _{CO} =6.27 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[51]
Continuous	Ni/CeO ₂	500 W Xe spotlight	CH ₄ : CO ₂ : Ar=9.8 : 10 : 80.2 q=120 mL·min ⁻¹	Y _{H₂} =6.53 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ η _{light to fuel} =11.1%	[52]

表2 主流反应器及其特征

Table 2 Mainstream reactors and their characteristics

Mainstream reactors	Advantages	Disadvantages
Slurry reactor	Reactants are well exposed	Low photo-reaction surface area, low light utilization efficiency, difficult to separate catalysts in the recovery process
Fluidized bed reactor	Uniform catalyst and temperature distribution	Large container size and higher cost
Fiber optic reactor	High light reaction surface area	Catalyst deactivation due to heat accumulation in optical fibers, limited light transmission distance under side lighting
Fixed bed reactor	High reaction area, low reactor requirements	Optical dark areas exist in catalyst-based film loading

控制、光照模式,如图4所示.

图4 用于CO₂光热催化的反应器分类概览Fig.4 Overview of the reactor classification for CO₂ photothermal catalysis

2.1 给料方式

根据给料的方式的差异,主要可分为间歇反应器和流动反应器,如图5(a),5(b)所示.

间歇反应器通常用于催化研究,其中反应物可以有更长的反应时间,反应压力和反应物相的调节也相对灵活,反应物得以充分接触催化剂以实现高转化效率.缺点是它需要不断地对反应物和产物进行充入和放出,并且每次反应都需为确保反应环境纯净而除杂,在向实际应用转化时存在一定的不便.流动反应器在操作上没有频繁的充放气和吹扫程序使得它比间歇式反应器方便得多,但反应物和催化剂之间的接触减少,转化率受到限制.

Wang等^[54]建模比较两类反应器,计算了CO₂加氢反应负排放的可行性,考虑过程相关的二氧化碳排放量包括每千瓦时发电的二氧化碳排放量、每摩尔氢气产生的二氧化碳排放量、二氧化碳的转化率以及灯、加热元件和泵等设备的功耗.研究中的间歇反应器,只有功率小于0.12 kW的灯可能会使光热催化过程比热催化过程更有利,CO₂转化率则需要达到1 mol·g⁻¹·h⁻¹.相比之下,流动

反应器比间歇式反应器更有优势,当利用阳光作为能源时,所需的CO₂转化率仅0.176 mol·g⁻¹·h⁻¹就能做到CO₂净排放.尽管如此,要实现这一CO₂转化效率仍然非常困难.在实验中,Chen等^[35]以MOFs为模板的方法合成了21%Co负载的Al₂O₃,按CO₂:H₂:He=1:4:5通入连续式固定床反应器,在1300 mW·cm⁻²的Xe灯照射,表面温度为292 °C的条件下,以97.7%的选择性产出6.036 mmol·g⁻¹·h⁻¹的CH₄.在另一项研究中,Deng等^[36]通过直接热解Ga和含Cu的Ce-MOF,在CeO₂中高度分散了10%Cu和5%Ga(质量分数),优化后的催化剂铺展在反应器中的圆形透气石英纤维过滤器上.CO₂/H₂的体积比为1:1,混合气以20 mL·min⁻¹的流速通过反应器,在300 W全太阳光谱Xe灯下实现了111.2 mmol·g⁻¹·h⁻¹的CO产率和近100%的选择性.尽管这一产率已经相当可观,但仍未达到模拟中CO₂净排放所需的效率.

反应进料一般是CO₂/CH₄、CO₂/H₂或CO₂/H₂O,如图5(c),在设计光热反应器时,当使用CO₂/CH₄或CO₂/H₂进料时,气体进料将从气瓶直接通过气路连

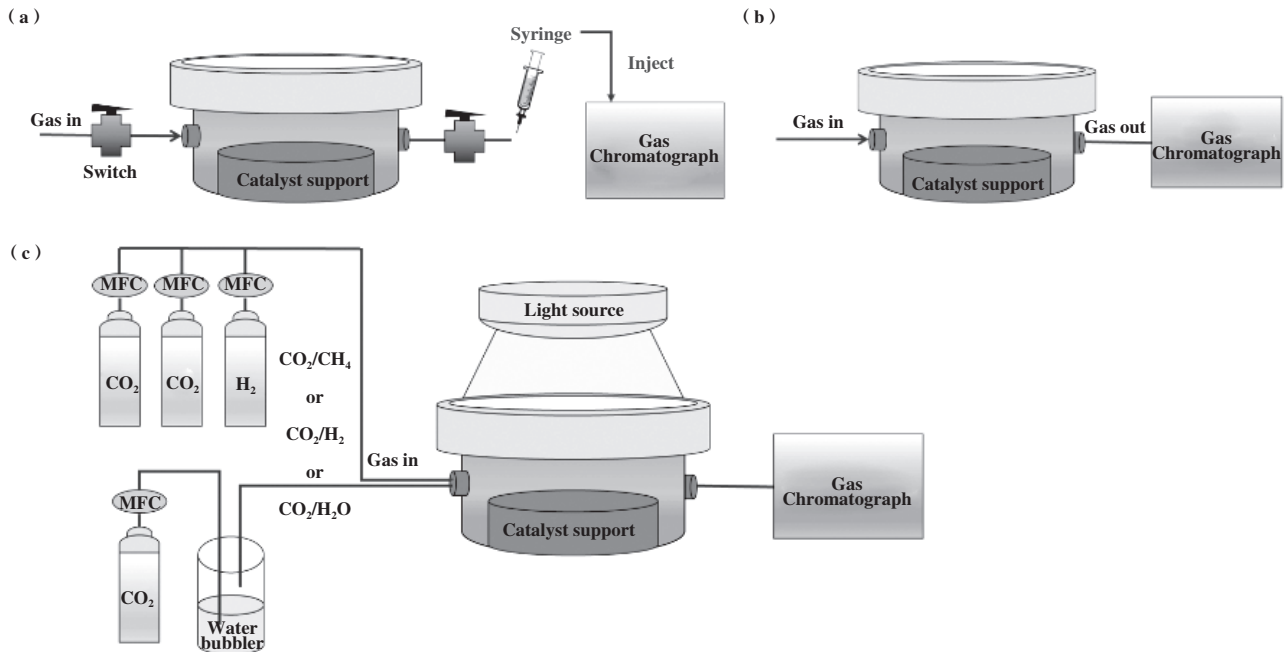


图5 (a) 间歇式反应器示意图; (b) 流动式反应器示意图; (c) CO_2/H_2 、 CO_2/CH_4 或 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 进料示意图

Fig.5 (a) Schematic diagram of intermittent reactor; (b) Schematic diagram of flow-through reactor; (c) Schematic diagram of CO_2/H_2 、 CO_2/CH_4 or $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ feed

接流入反应器, 它们的流量由流量控制器进行控制. 当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 作为进料时, 常见的方法是将 CO_2 鼓入 H_2O 中, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 蒸汽随后一起进入反应器, 或是注入 CO_2 进料并提前将少量 H_2O 置于反应器底部^[21]. 对于 H_2O 系统的光热 CO_2 还原, O_2 作为副产物通常不可避免, 其高反应性有时需要加入牺牲剂来平衡, 在大多数催化剂中, CO_2 转化率较低, 在 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的量级. Chen 等^[37] 通过掺杂建立了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{UiO}-66$ 体系, $\text{UiO}-66$ 中丰富的吸附位点提高了 CO_2 吸附能力, 在仅有 H_2O 和 CO_2 参与的全光谱光热反应下得到了 $25.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 CO 产率. 相比之下 H_2 体系的反应则会获得更高的转化效率. Qi 等^[47] 利用碳掺杂降低氧空位的形成能, 得到富氧空位的 In_2O_3 , 使其具有全光谱的太阳光吸收. 因此, 碳掺杂的 In_2O_3 实现了 $123.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 CO 生成速率和高度统一的选择性. Wu 等^[38] 使用 MXene 材料作为 Ni 纳米颗粒的优异光热载体, 以增强光热效应, 在没有外部加热的情况下, Nb_2C 负载的 Ni 纳米颗粒在 CO_2 按 1:1 加氢反应中达到了惊人的 $8.50 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 CO_2 转化率. 但在向实际应用的转化中受到 H_2 成本过高和操作麻烦的限制.

2.2 温度控制及测量

当催化剂表面的温度升高, 反应物和产物分子

的扩散加强, 吸热光反应在热辅助下的自发趋势也变得更高. 高温环境下有利于加速光载流子在催化剂上的迁移, 光电子在热激活下向半导体导带(CB) 第二次跃迁也有助于抑制电子-空穴对的复合. 对反应的影响直观地体现为产率的上升和选择性的优化, 例如 Yan 等将 $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$ 纳米片和纳米尺寸的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 组装成 Z 型反应体系, 当系统温度从 25 升高到 120°C 时, CO 的产率增加了 87 倍, 由此可见热的注入是反应的效率变化的重要影响因素. 但是如果温度过高, 平衡位置将向抵消这种变化的方向移动, 逆反应加强, 并且过高的温度会影响催化剂的稳定性. 因此反应器应提供合适的温度环境, 使温度可控将便于验证温度变化对光热反应的影响.

加热方式主要可分为光生热和外部辅助加热. 光生热是利用太阳能直接产生的热能, 主流的方法是利用菲涅尔透镜进行集热或利用特定金属的 LSPR 效应产生局部高温. 太阳能集热一般是通过镜场反射、折射等方式将太阳光汇聚并加热工质. 根据集热镜面类型和阵列排布方式, 主要分为槽式、塔式、碟式和线性菲涅尔式. 塔式集热器中心温度可达 1200°C , 碟式集热器温度也达到 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$, 槽式太阳能聚光比为 $10\sim 100$, 最高可实现 550°C 的高温, 且便于光热协同反应材料的大面积利用. 通

过在反光镜表面涂覆的具备太阳光谱选择性吸收的涂层可以便于控制光照类型。当前槽式太阳能反光镜使用最多的是涂有银层的超白低铁玻璃原片,采用热弯技术加工,并增加保护涂层,反射率大于92%^[55]。Schappi等^[56]采用蝶式聚光,反应器由一个带有圆形孔的空腔接收器组成,孔由石英窗密封,用于接收集中的太阳辐射,空腔包含由二氧化铈制成的网状多孔陶瓷结构以增强传热和传质。Liu等^[39]采用槽式光热反应器进行了Cu/P25的实验,金属管外表面采用磁控溅射技术镀TiON基的选择性干涉集热涂层,之后采用涂覆法镀反应材料层。整个反应器在通入Ar排空后通入高纯CO₂,在1.5 × 10⁵ Pa下密闭反应1 h,通过针抽样送入气相色谱仪进行检测,得到7.63 μmol·g⁻¹·h⁻¹的CO产率。

许多光热催化还原CO₂的研究利用了表面等离子体共振效应(LSPR)产生热电子,通过热电子耗散能量产生热效应,在催化剂表面形成局部高温。LSPR^[57]即入射光子的频率与金、银、铂等贵金属纳米颗粒的电子云振荡频率一致时,纳米颗粒吸收光子能量产生共振,进而强化等离子体纳米颗粒表面的电场,产生热电子。Zhang等^[40]在流动式固定床反应器中实验了CO₂:H₂为1:4的条件下,在TiO₂、Au/TiO₂、Ru/TiO₂和Au-Ru/TiO₂催化剂上的光热催化转化活性。在纯TiO₂上没有检测到产物。负载Au后,CO₂的热催化加氢活性很低。而对于Ru/TiO₂催化剂,在反应温度低至50℃时观察到CH₄和C₂H₆,并且它们的产率随着反应温度的升高而增加,分别达到2.69 × 10⁴ μmol·g⁻¹·h⁻¹的CH₄和405 μmol·g⁻¹·h⁻¹的C₂H₆。与Ru基催化剂相比,Au/TiO₂表现出相当低的CO₂转化率和极高的CO选择性。对于Au-Ru/TiO₂催化剂,在低至50℃的反应温度下也观察到CH₄和C₂H₆,它们的产率在150℃时达到1.60 × 10⁴ μmol·g⁻¹·h⁻¹的CH₄和243 μmol·g⁻¹·h⁻¹的C₂H₆。这些贵金属产生的LSPR效应在局部形成高温,促进光热反应发生,强化对产物的转化效率,同时也对产物的选择性构成影响。对于光生热体系的温度控制,一般通过改变灯与反应器之间的距离或是聚光镜的表面反光材质和反射光照的规模来实现。

由于光生热受光强、光源等不稳定条件的影响,实验中常采用外部加热为系统提供热能。额外的加热可以由电炉、加热带和加热板等设备提供。在光源产生光热的基础上,引入外部加热可以进一步提高系统的温度并保持稳定,使温度易于控制,

便于研究温度和光源对光热CO₂转化的影响。Yu等^[58]通过高功率超声处理在TiO_{2-x}的表层诱导无序化,并在表面负载了高度分散的Pt纳米颗粒。使用热辅助将温度控制在120℃,Pt/D-TiO_{2-x}的CH₄产出与在室温下得到的CH₄相比,从0.0048提升至0.3412 μmol·h⁻¹,且PTC系统的CH₄选择性达到了87.5%,充分发挥了外部加热对温度控制的作用。

在研究过程中,为了探究温度对反应的影响,准确地测量催化剂表面温度是非常有意义的,所以在反应器设计时有必要将温度测量考虑在内。目前最常见的测温手段是在反应器中设置热电偶,对于常规的固定床式反应器,热电偶一般直接设置在承载催化剂的基底上,这种方法可以实时获得反应温度且配置方便、价格便宜,但是缺点是可监测区域小,温度信息具有一定局限性。红外或拉曼利用温度变化时材料谱带移动也可获得温度^[59],这种方法可能对实验光照产生影响,所以适合单独实验测温而不适合原位测试。高敏热成像仪虽然分辨率不足以分析催化剂表面局部温度,但也可得到大致温度。

催化剂载体作为光热催化剂热传递的媒介,是光热催化反应器设计时必须考虑的因素^[60]。由于反应器内产生的局部高温与周围存在很大的温差梯度,大量热能会流失于向周围传热,这对催化反应的温度控制非常不利。Cai等^[61]研究了光热还原CO₂实验中Si、Cu、玻璃3种材质的基底材质与催化剂之间的传热差异对催化效果的影响,使用GUIDE510N2红外摄像机监测温度变化,不同基底的温度各异,实验表明Ni/SiO₂-Al₂O₃催化剂在玻璃基底上获得了最佳的传热效果并相应地得到了最高的产率,所以对催化剂载体的选择也十分重要,需选用传热效果好且耐高温的材料作为基底,使催化剂获得的温度均衡。此外,需要采用隔热效果较好的材料作为反应器外壳,以减少向周围的散热,使体系温度稳定。

2.3 光照方式

在光催化和光热催化领域,从广泛使用的高强度放电(HID)灯到发光二极管(LED),许多不同的灯被用作光源来驱动催化反应,常见的汞灯和氙灯都是HID灯的一种^[62]。光的强度以及光谱范围对光热反应也起着至关重要的作用。Ullah等对Co₁₀/La₁₀-TiO₂进行了评估,光照强度从0.1增加到0.5 W·cm⁻²会引起CH₄生成速率从2.1到5.6 mmol·g⁻¹·h⁻¹的线性增加。随着光强度的增加,光效应对CH₄形成的

贡献增加, 这意味着中间物质促进与甲烷途径或光照射反应中的热电子促进直接相关. 反应器通过对使用的灯的类型进行改变, 可以自由地控制反应环境中光照的强度和光谱范围, 通过这种方式可以在测得催化剂的响应光谱后, 在合适的光照波段下改变光强以控制反应.

光捕获是光热催化反应的重要步骤, 光分布不均匀是影响光反应器性能的挑战之一. 光照过多时光催化反应饱和, 会导致光子能量浪费, 光照的利用率不高, 而光照射不足则无法穿透催化剂膜导致“光学暗区”的存在, 使得催化剂未被充分利用. 目前最常见的反应器中Xe灯的光照透过石英玻璃送达催化剂表面, 只有使催化剂膜尽可能薄才能避免过多的光学暗区.

在传统的光反应器中, 管路暴露在光照下, 流体的光吸收会导致温度升高和光强度的指数衰减. 不可避免地造成光强分布不均匀, 相应的发热和光反应也不均匀. 为了精确地控制小规模的流体和光, 现有的控制工具包括: 光子元件和微/纳米流体通道, 例如波导、光学谐振器、光纤、激光器和金属纳米结构. 通过光波导阵列可以将光均匀地分布在个体积中, 如图6(a)所示, Bayless等^[63]利用阳光激发的光纤将光传输到反应器中. 光导元件的集成已被证明可以改善光分布, 更好地利用光子. 波导既可以用作直接涂覆催化剂材料的支撑结构, 也可以用作内部照明器, 用于将散射光引入涂覆在其表面

的催化剂颗粒. 为了防止波导的光散射强度在侧面照射下指数衰减, 以致于减少光的传播长度, 可以设计波导的表面粗糙度分布以增加光散射及其均匀性. 在波导中引入表面裂纹会增加散射, 同时增加催化剂的粘附亲和力. Cao等^[64]推导了衰减系数与蚀刻时间之间的关系, 改进后通过梯度蚀刻使散射光均匀性比均匀蚀刻高出13倍以上, 并在亚甲基蓝的光降解测试中评估了不同光散射分布对光催化活性的影响, 梯度蚀刻波导的光降解活性比均匀蚀刻设计提高约4倍, 比非蚀刻配置提高约8倍. 精确光传输可提高光分布均匀性, 从而提高光催化反应器的反应速率.

为了充分发挥纳米结构的半导体光催化剂高表面积的优势, 使点电荷与反应物流体紧密接触, 促进电荷快速转移, 通孔结构的催化剂负载方式得到应用, 如图6(b)、(c)所示, 比起常规反应器, 这种结构的反应器通过一定比例的缩放, 让催化剂分散的更加充分. 当这种微流体通道与光波导结合组成反应器时, 将充分发挥光流体的优势, 实现精确的光传输^[65].

Hoch等^[43]使用垂直排列的SiNW作为活性载体, 混合纳米结构材料比单独使用 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ 能更有效地利用太阳光谱. 与在 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ /玻璃膜上12.5%的光反射相比, 均匀涂覆的 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ /SiNW样品在整个UV到NIR光谱范围内的平均反射率仅为3.4%. 这些纳米颗粒的分布使SiNW阵列

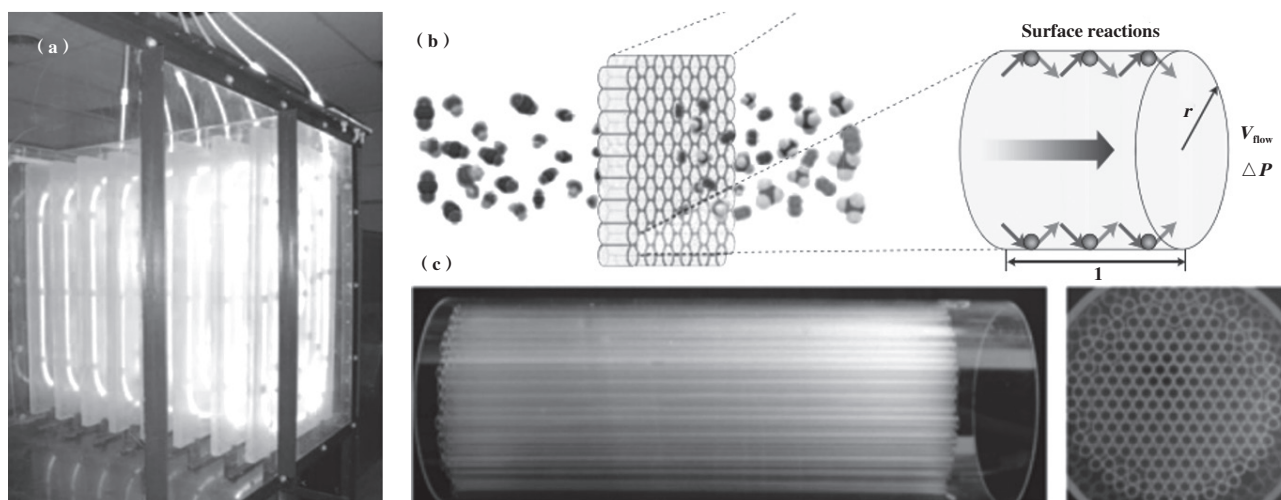


图6 (a) 使用光激发的光纤将光传输到光反应器^[63]; (b) 反应器内表面反应驱动的结构; (c) 管状石英反应通道^[65]

Fig.6 (a) Light transmission to the photoreactor using optically excited optical fibers^[63]; (b) Surface reaction-driven conversion structure inside the reactor; (c) Tubular quartz reaction channel^[65]

内反射损失减少和光收集效率提高,且在中红外区域有较低的发射率,更好地保留温度,实现了比相同 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ 薄膜近6倍的增强. Tahir等^[48]用10%(质量分数)铜掺杂二氧化钛涂在微通道整体光反应器的通道上,以 H_2O 为还原剂,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到 $962\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ CO和 $55.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ CH_4 . 通过与其他光反应器的实验比较,与电池型反应器 $5.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ CO的产率相比,微通道整体光反应器的CO产率提高了183倍.

2.4 光热反应器的设计思考

在光热反应器设计时,需要充分考虑上述3个方面,即反应器运行方式、温度控制、光照模式.

首先确定反应体系的进料, CO_2/H_2 或 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的不同会影响反应器的性能,可再生 H_2 的高成本使得用 H_2 进行光热 CO_2 加氢难以扩大规模,相比之下水更加丰富、廉价、易获取,但其反应需先分解 H_2O ,使得最终效率远不如加氢反应. 以研究目的来确定反应器进料,当以 CO_2/H_2 进料时,气体由质量流量控制器进行控制,按既定比例和流速直接通入反应器参加反应;当以 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 进料时,需将 CO_2 鼓入 H_2O 后伴随水蒸气进入反应器, H_2O 的量可由 H_2O 瓶的温度来控制其挥发速度,通过额外的实验测得温度与 H_2O 挥发速度的关系.

实验模式需要确定是间歇式反应还是连续式反应. 间歇式反应是在反应物进入反应器后,将反应器封闭反应一段时间,反应结束后使用集气袋、注射器等收集产物并通入气相色谱仪进行测定;连续式反应则直接接通气相色谱仪进行测试. 连续式的反应不如间歇式充分,但这是未来实现碳负排放产业化的必经之路,也是值得投入更多研究的反应模式.

反应器在整个过程中需发挥加热、传热、测温 and 控温的作用. 加热方式主要是光生热和外部加热两种,对于光生热的反应,在设计反应器时由聚光部件的材质、布局 and 表面涂层以获得不同强度和波长的光照,并控制反应器体系和催化剂表面局部的温度;对于外部加热,则通过电炉、加热带和加热板等设备控制体系温度. 反应器需选择导热性强、耐高温的材料作为基底材料,绝热效果好的材料作为反应器外壳,以保证催化剂表面温度的均匀性和稳定性. 此外,在反应器中配置多样的测温手段如热电偶、原位热摄像机等设备用以监测温度.

选择光的类型和强度是光热反应器设计的重要

步骤,灯的类型是要考虑的主要内容. 常规选择为HID灯和LED灯,HID灯可以提供宽范围的发射光谱;而LED发射窄带波长,可以仅提供单色光,以消除来自红外辐射的额外加热,更好地控制变量. 因此根据催化剂的特性,由其相应的波段选用相应类型的灯,LED灯是让光热变量更加孤立的选择. 目前灯大多被设置于反应器的上方,但为了减少光学暗区,让光照更均匀、充分的作用于催化剂,需要精确地控制小规模流体和光,充分利用例如波导、激光器和金属纳米结构等光子元件和微/纳米流体通道来设计光热反应器.

3 挑战和展望

充分利用太阳能将二氧化碳转化为燃料和化学品是降低大气二氧化碳浓度、缓解能源危机的有效手段. 尽管目前已取得了一定进展,但催化剂开发和反应器设计仍处于初级阶段,进一步的发展还存在不少挑战:

1) 光热催化剂的性能有待提高. 大多数光热催化剂的加氢 CO_2 转化率在 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的量级,但是使用氢气作为原料本身需要较高的成本和能源,光热 CO_2 加氢难以扩大到工业化规模. H_2O 代替 H_2 直接参与光热 CO_2 还原的转化率通常在 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的量级,碳氢化合相比之下物产量要低得多,离实际应用相去甚远且对目标产品的选择性也是挑战之一. 为了最终能实现工业应用,需要流动式反应器的生产模式,但是流动型 CO_2 转化反应的研究目前十分有限.

2) 潜在的反应机制尚不清楚. 在光热催化系统中,光和热都发挥激活 CO_2 的作用,很难区分光和热的贡献,而光生热的贡献与外部提供的热量也难以区分. 反应中生成多功能中间体,中间体的复杂性给反应机理的研究带来了很大的障碍. 在反应器设计时,还需更好地将不同变量的影响分开,使实验结果便于后续机理分析.

3) 需要更精确的表征手段. 大多数的研究中,学者使用热电偶检测到的温度来粗略估计活性位点的温度,但光照会产生局部热点,使活性位点的温度高于催化剂表面温度,因此得出的结论不够准确,需要更先进的表征手段与反应器结合,获得原位催化剂状态的可靠消息.

为了实现光热催化 CO_2 的高效反应,需要合适的催化剂和充分设计的反应器配合. 从反应器的结

构、反应器的运行方式、加热的控制和精准监测、光的强度和分布的精确控制以及操作模式等角度设计反应器。结合微流体通道、光子元件以及越来越高精度的热控制器和探测器以充分发挥催化剂的性能。进一步开发能够充分利用宽波段太阳能的催化剂,通过掺杂、负载、缺陷设计等手段不断增强催化剂活性。此外在专注于催化转化效率和高选择性的提升时,也不能忽略运行成本和材料经济性的控制。

总之,将二氧化碳光热转化为燃料是缓解气候和能源危机的一种很有前景的方法。尽管目前仍处于研究的初级阶段,面临诸多挑战,但随着高效催化剂和反应器的持续开发,其有望贡献于碳达峰、碳中和的战略目标。

参考文献:

- [1] Le Saché E, Pastor-Pérez L, Haycock B J, *et al.* Switchable catalysts for chemical CO₂ recycling: A step forward in the methanation and reverse water-gas shift reactions[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, **8**(11): 4614–4622.
- [2] a. Wang W L, Wang L, Su W, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over copper-based materials: A review[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **61**: 102056.
b. Zhang Jun-jie(张俊杰), TURSUN Yalkunjan(亚力昆江·吐尔逊), TALIFU Dilinuer(迪丽努尔·塔力甫), *et al.* In situ synthesis of Ru doped hollow BiOBr microsphere as an efficient photocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction and organic pollutant degradation(Ru掺杂BiOBr空心微球的原位合成及其光催化CO₂还原和有机污染物降解性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 8–18.
c. Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 559–568.
- [3] Wang H N, Zou Y H, Sun H X, *et al.* Recent progress and perspectives in heterogeneous photocatalytic CO₂ reduction through a solid-gas mode[J]. *Coor Chem Rev*, 2021, **438**: 213906.
- [4] Liu W, Xu L, Sheng K, *et al.* APTES-functionalized thin-walled porous WO₃ nanotubes for highly selective sensing of NO₂ in a polluted environment[J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(23): 10976–10989.
- [5] Proppe A H, Li Y G C, Aspuru-guzik A, *et al.* Bioinspiration in light harvesting and catalysis[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, **5**(11): 828–846.
- [6] Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(27): 4607–4626.
- [7] Yan J Y, Wang C H, Ma H, *et al.* Photothermal synergic enhancement of direct Z-scheme behavior of Bi₄TaO₈Cl/W₁₈O₄₉ heterostructure for CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **268**: 118401.
- [8] Li Y, Wang C, Song M, *et al.* TiO_{2-x}/CoO_x photocatalyst sparkles in photothermocatalytic reduction of CO₂ with H₂O steam[J]. *Appl Catal B*, 2019, **243**: 760–770.
- [9] Wang W K, Xu D F, Cheng B, *et al.* Hybrid carbon@TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(10): 5020–5029.
- [10] Sun M Y, Zhao B H, Chen F P, *et al.* Thermally-assisted photocatalytic CO₂ reduction to fuels[J]. *Chem Eng J (Lausanne)*, 2021, **408**: 127280.
- [11] Kuriki R, Matsunaga H, Nakashima T, *et al.* Nature-inspired, highly durable CO₂ reduction system consisting of a binuclear ruthenium(II) complex and an organic semiconductor using visible light[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(15): 5159–5170.
- [12] Ouyang S X, Wang W Z. Green conversion of CO₂[J]. *J Inorg Mater*, 2022, **37**(1): 1–2.
- [13] Zhao G X, Huang X B, Wang X X, *et al.* Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: A critical review[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(41): 21625–21649.
- [14] Kelly N A, Gibson T L. Increasing the solar photovoltaic energy capture on sunny and cloudy days [J]. *Sol Energy*, 2011, **85**(1): 111–125.
- [15] Zhang Ze-kai(张泽凯), Zhang Ding(章鼎), Liu Hua-yan(刘华彦), *et al.* Research progress of photothermal catalytic CO₂ reduction process(光热催化CO₂还原过程的研究进展)[J]. *Energy Environ Prot(China)*(能源环境保护), 2021, **35**(6): 1–9.
- [16] Li D S, Huang Y, Li S M, *et al.* Thermal coupled photoconductivity as a tool to understand the photothermal catalytic reduction of CO₂ [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(1): 154–160.
- [17] Han B, Wei W, Chang L, *et al.* Efficient visible light photocatalytic CO₂ reforming of CH₄[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(2): 494–497.
- [18] Bahari M B, Jalil A A, Mamat C R, *et al.* Insight into the development of silica-based materials as photocatalysts

- for CO₂ photoconversion towards CH₃OH: A review and recent progress[J]. *Surf Interfaces*, 2022, **31**: 102049.
- [19] Wang W L, Wang L, Su W, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over copper-based materials: A review[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **61**: 102056.
- [20] Gong E, Ali S, Hiragond C B, *et al.* Solar fuels: Research and development strategies to accelerate photocatalytic CO₂ conversion into hydrocarbon fuels[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, **15**(3): 880–937.
- [21] 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]. *Chem Eng J (Lausanne)*, 2022, **427**: 131617.
- [22] Lu B W, Quan F J, Sun Z, *et al.* Photothermal reverse-water-gas-shift over Au/CeO₂ with high yield and selectivity in CO₂ conversion[J]. *Catal Commun*, 2019, **129**: 105724.
- [23] Upadhye A A, Ro I, Zeng X, *et al.* Plasmon-enhanced reverse water gas shift reaction over oxide supported Au catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(5): 2590–2601.
- [24] Wang Z, Yang Z, Fang R, *et al.* A State-of-the-art review on action mechanism of photothermal catalytic reduction of CO₂ in full solar spectrum[J]. *Chem Eng J (Lausanne)*, 2022, **429**: 132322.
- [25] Xie W, Li Y Z, Shi W Q, *et al.* Novel effect of significant enhancement of gas-phase photocatalytic efficiency for nano ZnO[J]. *Chem Eng J (Lausanne)*, 2012, **213**: 218–224.
- [26] Xu C Y, Huang W H, Li Z, *et al.* Photothermal coupling factor achieving CO₂ reduction based on palladium-nanoparticle-loaded TiO₂ [J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(7): 6582–6593.
- [27] Liu H, Gao X, Shi D, *et al.* Recent progress on photothermal heterogeneous catalysts for CO₂ conversion reactions [J]. *Energy Technol*, 2021, **10**(2): 2100804.
- [28] O'brien P G, Ghuman K K, Jelle A A, *et al.* Enhanced photothermal reduction of gaseous CO₂ over silicon photonic crystal supported ruthenium at ambient temperature[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, **11**(12): 3443–3451.
- [29] Li Z H, Liu J J, Shi R, *et al.* Fe-Based catalysts for the direct photohydrogenation of CO₂ to value-added hydrocarbons(vol 11, 2002783, 2021) [J]. *Adv Energy Mater*, 2022, **12**(12): 2200475.
- [30] Wu S W, Li Y Z, Zhang Q, *et al.* High light-to-fuel efficiency and CO₂ reduction rates achieved on a unique nanocomposite of Co/Co doped Al₂O₃ nanosheets with UV-vis-IR irradiation[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, **12** (8): 2581–2590.
- [31] Wu S W, Li Y Z, Zhang Q, *et al.* Formation of NiCo alloy nanoparticles on Co doped Al₂O₃ leads to high fuel production rate, large light-to-fuel efficiency and excellent durability for photothermocatalytic CO₂ reduction[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(42): 2002602.
- [32] Zhou L A, Martirez J M P, Finzel J, *et al.* Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts[J]. *Nat Energy*, 2020, **5**(1): 61–70.
- [33] Huang H, Mao M Y, Zhang Q, *et al.* Solar-light-driven CO₂ reduction by CH₄ on silica-cluster-modified Ni nanocrystals with a high solar-to-fuel efficiency and excellent durability [J]. *Adv Energy Mater*, 2018, **8**(10): 1702472.
- [34] Zhang G Q, Wu S W, Li Y Z, *et al.* Significant improvement in activity, durability and light-to-fuel efficiency of Ni nanoparticles by La₂O₃ cluster modification for photothermocatalytic CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B*, 2020, **264**: 118544.
- [35] Chen X, Li Q, Zhang M, *et al.* MOF-templated preparation of highly dispersed Co/Al₂O₃ composite as the photothermal catalyst with high solar-to-fuel efficiency for CO₂ methanation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(35): 39304–39317.
- [36] Deng B W, Song H, Peng K, *et al.* Metal-organic framework-derived Ga-Cu/CeO₂ catalyst for highly efficient photothermal catalytic CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B*, 2021, **298**: 120519.
- [37] Chen X, Li Q, Li J J, *et al.* Modulating charge separation via in situ hydrothermal assembly of low content Bi₂S₃ into UiO-66 for efficient photothermocatalytic CO₂ reduction [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **270**: 118915.
- [38] Wu Z, Li C, Li Z, *et al.* Niobium and titanium carbides (MXenes) as superior photothermal supports for CO₂ photocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2021, **15**(3): 5696–5705.
- [39] Liu Xiao-tong(刘晓瞳). Photo-thermal Decomposition of Carbon Dioxide on Trough Collecting Platform(槽式集热平台光热协同分解二氧化碳)[D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang univce(浙江大学), 2020.
- [40] Zhang L, Kong G, Meng Y, *et al.* Direct coupling of thermo- and photocatalysis for conversion of CO₂-H₂O into fuels [J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(23): 4709–4714.
- [41] Qian C, Sun W, Huang D L H, *et al.* Catalytic CO₂ reduction by palladium-decorated silicon-hydride nanosheets[J]. *Nat Catal*, 2018, **2**(1): 46–54.
- [42] Robotjazi H, Zhao H, Swearer D F, *et al.* Plasmoninduced selective carbon dioxide conversion on earth-abundant aluminum-cuprous oxide antenna-reactor nanoparticles [J]. *Nat Commun*, 2017, **8**(1): 27.

- [43] Hoch L B, O'brien P G, Jelle A, *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.
- [44] Wang L, Dong Y, Yan T, *et al.* Black indium oxide a photothermal CO₂ hydrogenation catalyst[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 2432.
- [45] Mateo D, Albero J, Garcia H. Titanium-perovskite-supported RuO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ methanation[J]. *Joule*, 2019, **3**(8): 1949–1962.
- [46] Zhao J Q, Yang Q, Shi R, *et al.* FeO-CeO₂ nanocomposites: an efficient and highly selective catalyst system for photothermal CO₂ reduction to CO[J]. *NPG Asia Mater*, 2020, **12**(1): 5.
- [47] Qi Y H, Jiang J W, Liang X C, *et al.* Fabrication of black In₂O₃ with dense oxygen vacancy through dual functional carbon doping for enhancing photothermal CO₂ hydrogenation[J]. *Adv Fun Mater*, 2021, **31**(22): 2100908.
- [48] Tahir M, Amin N S. Photocatalytic CO₂ reduction and kinetic study over In/TiO₂ nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2013, **467**: 483–496.
- [49] Tan X, Wu S, Li Y, *et al.* Highly efficient photothermocatalytic CO₂ reduction in Ni/Mg-doped Al₂O₃ with high fuel production rate, large light-to-fuel efficiency and good durability[J]. *Energy Environ Mater*, 2021, **5**(2): 582–591.
- [50] Xie Z H, Li Y Z, Zhou Z Y, *et al.* Significantly enhancing the solar fuel production rate and catalytic durability for photothermocatalytic CO₂ reduction by a synergetic effect between Pt and Co doped Al₂O₃ nanosheets[J]. *J Mater Chem A*, 2022, **10**(13): 7099–7110.
- [51] Mao M Y, Zhang Q, Yang Y, *et al.* Solar-light-driven CO₂ reduction by methane on Pt nanocrystals partially embedded in mesoporous CeO₂ nanorods with high light-to-fuel efficiency[J]. *Green Chem*, 2018, **20**(12): 2857–2869.
- [52] Zhang Q, Mao M Y, Li Y Z, *et al.* Novel photoactivation promoted light-driven CO₂ reduction by CH₄ on Ni/CeO₂ nanocomposite with high light-to-fuel efficiency and enhanced stability[J]. *Appl Catal B*, 2018, **239**: 555–564.
- [53] Elvis Cao X, Kaminer Y, Hong T, *et al.* HI-Light: A glass-waveguide-based "shell-and-tube" photothermal reactor platform for converting CO₂ to fuels[J]. *iScience*, 2020, **23**(12): 101856.
- [54] Wang S, Tountas A A, Pan W, *et al.* CO₂ footprint of thermal versus photothermal CO₂ catalysis[J]. *Small*, 2021, **17**(48): e2007025.
- [55] Behar O, Khellaf A, Mohammadi K. A novel parabolic trough solar collector model-Validation with experimental data and comparison to Engineering Equation Solver (EES) [J]. *Energy Convers Manage*, 2015, **106**(DEC.): 268–281.
- [56] Schappi R, Rutz D, Dahler F, *et al.* Drop-in fuels from sunlight and air[J]. *Nat*, 2022, **601**(7891): 63–68.
- [57] Wang Z J, Song H, Liu H, *et al.* Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: Status and prospects[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, **59**(21): 8016–8035.
- [58] 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.
- [59] Zhao Jiang-ting(赵江婷), Xiong Zhuo(熊卓), Zhao Yongchun(赵永椿), *et al.* Progress and prospects of thermally assisted photocatalytic CO₂ reduction research(热助光催化CO₂还原研究进展与展望) [J]. *Clean Coal Tech (China)*(洁净煤技术), 2021, **27**(2): 132–138.
- [60] Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), *et al.* Progress in the application of synergistic effect of light and heat in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.
- [61] Cai M J, Li C R, He L. Enhancing photothermal CO₂ catalysis by thermal insulating substrates[J]. *Rare Met*, 2020, **39**(8): 881–886.
- [62] Wang A W, Zhu Q, Xing Z P. Multifunctional quaternized chitosan@surface plasmon resonance Ag/N-TiO₂ core-shell microsphere for synergistic adsorption-photothermal catalysis degradation of low-temperature wastewater and bacteriostasis under visible light[J]. *Chem Eng J (Lausanne)*, 2020, **393**: 124781.
- [63] Bayless D J, Kremer G, Vis M, *et al.* Photosynthetic CO₂ mitigation using a novel membrane-based photobioreactor [J]. *J Environ Eng Manag*, 2006, **16**(4): 209–215.
- [64] Elvis Cao X, Hong T, Hong S, *et al.* Engineering waveguide surface by gradient etching for uniform light scattering in photocatalytic applications[J]. *Chem Eng J Adv*, 2021, **8**: 100192.
- [65] Bhatta S, Nagassou D, Mohsenian S, *et al.* Photo-thermochemical decomposition of carbon-dioxide in a direct solar receiver-reactor[J]. *Sol Energy*, 2019, **178**(JAN.): 201–214.

The State of the Art Review on the Photo-thermal Reactor of CO₂ Reduction

TANG Wen-bin, ZHANG Zhi-xiang^{*}, CHI Jia-sheng, CHEN Ming-xia, JIANG Zhi,
SHANGGUAN Wen-feng^{*}

(*School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240*)

Abstract: Photothermal catalytic reduction technology is one of the research hotspots for CO₂ resource utilization. The design of efficient new catalyst materials is the primary element to build an effective photothermal catalytic reaction system, while the development of a reactor adapted to the catalytic material to maximize the catalyst performance is the key to the photothermal catalytic amplification reaction. This paper reviews the different forms of photothermal catalytic reactors and discusses the influence of the key photothermal catalytic variables temperature, light, feed type and operation mode on reactor design. The limitations, challenges of reactor design are summarized, and an outlook for the technological development of photothermal catalytic CO₂ reduction is presented.

Key words: photothermal catalysis; carbon dioxide reduction; reactor design