



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105749914 B

(45)授权公告日 2018.01.19

(21)申请号 201610159514.0
 (22)申请日 2016.03.21
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 105749914 A
 (43)申请公布日 2016.07.13
 (66)本国优先权数据
 201610068024.X 2016.02.01 CN
 (73)专利权人 郑州大学
 地址 450001 河南省郑州市高新技术开发
 区科学大道100号
 (72)发明人 张丽 曹少魁 李飞 徐慎刚
 刘应良 石军
 (74)专利代理机构 郑州立格知识产权代理有限
 公司 41126
 代理人 田小伍
 (51)Int.Cl.
 B01J 23/72(2006.01)

B01J 27/04(2006.01)
 B01J 23/06(2006.01)
 B01J 23/14(2006.01)
 C25B 1/00(2006.01)
 C25B 3/04(2006.01)
 B01J 19/12(2006.01)
 C07C 31/04(2006.01)
 C07C 29/154(2006.01)
 C07C 29/153(2006.01)

(56)对比文件

CN 104164693 A, 2014.11.26,
 CN 102706853 A, 2012.10.03,
 CN 104264158 A, 2015.01.07,
 CN 102125837 A, 2011.07.20,
 CN 102962080 A, 2013.03.13,
 CN 103898548 A, 2014.07.02,

审查员 刘云朋

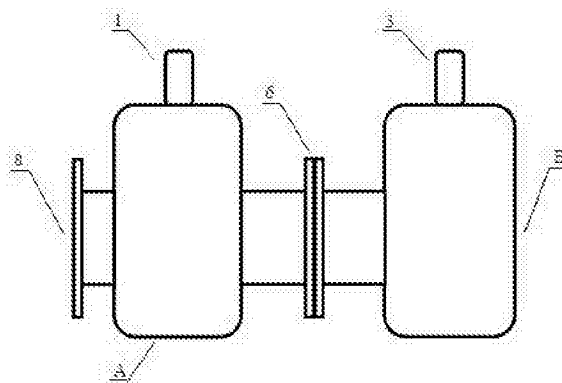
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种对称双功能光催化剂、双室光反应器及光催化还原二氧化碳的方法

(57)摘要

本发明公开了一种对称双功能光催化剂及相应的双室光反应器,属于二氧化碳综合利用技术领域,其中对称双功能光催化剂包括双面TiO₂纳米管阵列基底上沉积石墨烯中间电子传输层,再沉积窄禁带半导体纳米颗粒作为光敏化剂。本发明提供的对称光催化剂通过电子传输层和光敏剂组分的引入使三元复合光催化剂的光响应扩展到可见光区域,同时促进了光生电子-空穴对的有效分离,增强了复合催化剂光催化还原CO₂的能力;该双面对称三元复合催化剂在匹配双室光反应器后,使光催化水氧化和CO₂还原反应分别在独立的区域进行,减少了逆反应的发生,进一步提高光催化CO₂还原效率。



1. 采用对称双功能光催化剂的双室光反应器,其特征在于,所述对称双功能光催化剂包括TiO₂纳米管阵列基底,基底表面电沉积有石墨烯层,石墨烯层上沉积有窄禁带半导体纳米颗粒作为光敏化剂;包括对称设置的阳极反应池和阴极反应池,阴极反应池和阳极反应池之间设有两个连接口,一个连接口中间固定设有Nafion质子交换膜,另一个连接口中间固定设有由对称双功能光催化剂制成的基片,阴极反应池和阳极反应池顶部均设有进气口和出气口,阳极反应池侧壁上设有光窗口。

2. 根据权利要求1所述的双室光反应器,其特征在于,所述窄禁带半导体纳米颗粒为氧化亚铜、氧化铜、硫化镉、氧化锌、硫化铅、氧化铅中的一种或两种及以上的混合。

3. 根据权利要求1或2所述的双室光反应器,其特征在于,所述电沉积的方法为循环伏安法、恒电流沉积法或恒电位沉积法。

4. 根据权利要求3所述的双室光反应器,其特征在于,在石墨烯层上沉积窄禁带半导体纳米颗粒的方法为电化学沉积、湿化学法沉积、水热法沉积、溶剂热法沉积或光化学法沉积。

5. 根据权利要求1或2或4所述的双室光反应器,其特征在于,阳极反应池和阴极反应池中为水或电解质溶液,阳极反应池的电解质溶液为Na₂SO₄、NaCl、Na₂SO₃溶液中的一种或两种及以上的混合物;阴极反应池的电解质溶液为NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH、KOH、K₂CO₃溶液中的一种或两种及以上的混合物。

6. 根据权利要求5所述的双室光反应器,其特征在于,阴极反应池的侧壁上设有取液口。

7. 采用权利要求6所述的双室光反应器光催化还原二氧化碳的方法,其特征在于:在双室光反应器的阳极反应池和阴极反应池加入水或电解质溶液;光线由光窗口射入阳极反应池后直接照射在基片上,高纯N₂、CO₂气体分别通过进气口各自通入阳极反应池、阴极反应池的电解质溶液中,进行水的光氧化和CO₂的还原反应;气相产物随载气由出气口排出反应器。

8. 根据权利要求7所述的光催化还原二氧化碳的方法,其特征在于,CO₂的还原产物为醇类、烃类、一氧化碳中的一种或两种及以上的混合物。

一种对称双功能光催化剂、双室光反应器及光催化还原二氧化碳的方法

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化碳综合利用技术领域,特别涉及一种对称双功能光催化剂、双室光反应器及光催化还原二氧化碳的方法。

背景技术

[0002] 能源短缺以及二氧化碳(CO₂)引发的温室效应已经成为威胁社会发展和人们日常生活的主要问题,但同时,因为储量丰富的CO₂本身也是一种重要的化工原料,如何高效广泛的将其转化利用对人们提出了挑战和机遇。然而,由于CO₂本身化学性质稳定,需要额外的能源输入才能将其活化并转化为有用的化合物。太阳能是一种清洁、廉价、分布广泛的可再生能源,利用太阳能光催化技术将CO₂还原为太阳能燃料,对于缓解能源短缺、改善生态环境都有十分重要的意义。

[0003] 目前光催化还原CO₂的研究主要集中于两个方面:光催化剂的构建和反应器的设计。在目前应用的光催化剂中,研究较为普遍的是粉末型催化剂。虽然粉末型催化剂制备方法简单,产品分散性好,但存在回收困难、产物不便分离、光生电荷易复合、光催化效率低等缺点。因此,对于粉体光催化剂的固定化及膜基催化剂的研究正成为热点。由于光电催化作用可以较大程度地提升CO₂还原效率,因而被广泛研究。但光电催化技术最大的不足就是需要外加电能输入,这样就增加了总体能源耗费与设备成本。同时,在外电场作用下,膜电极本身也可能会引发副反应,对于催化剂的稳定性有较大影响。鉴于以上问题,寻求一类高效稳定的膜基光催化剂是影响光催化还原CO₂技术能否工业化应用的关键。

[0004] 另一个影响光还原CO₂技术的因素就是反应器的设计。高效的膜基光催化剂需要针对其结构优化设计的光反应器的配合,这样形成的光催化体系才能最大限度发挥其还原CO₂的能力。相对于传统的单室光催化反应器,双室反应器能够有效地使氧化还原产物独立产生,减少了逆反应及副反应的发生,提高了光催化CO₂还原效率。目前,双室反应器多应用于光电催化体系,仅采用光催化过程实现CO₂还原的专利报道还较少。中国专利CN103348039A公布了一种在双室反应器中光催化还原CO₂的方法,以氮化物半导体叠层为阳极,铟或铟化物为阴极,由外接导线将两个单独的光化学电极连接。但在该发明中由于外接导线的存在,使整个装置结构复杂,而且由于导线电压降和热效应而使光转换效率降低。中国专利CN103898548A公布了一种利用石墨烯和TiO₂纳米管光电催化还原的方法,以掺Pt石墨烯负载于泡沫镍上作为电阴极,TiO₂纳米管阵列作为光阳极,并将其分别贴在Nafion质子交换膜的两侧制成催化剂电极,放置于双室反应器之间,同时在阴、阳极上外加电压进行光电催化还原CO₂的应用。同样地在该发明中由于外加电路的存在,既使整个反应的能量输入的增加,又可能在电子传递过程中会产生能量的损耗。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种对称双功能光催化剂及相应的双室光反应器,提供光

催化还原二氧化碳的方法则是本发明的另一个目的。

[0006] 基于上述目的,本发明采用如下技术方案:一种对称双功能光催化剂,包括由纯钛通过两步阳极氧化法制备得到双面TiO₂纳米管阵列(TNA)膜基底,基底表面电沉积有石墨烯层,石墨烯层为电子传输层,通过调控电化学参数来改变石墨烯沉积层厚度,调控电子在复合对称双功能光催化剂中的传输,改善光电子-空穴对再复合几率;然后在石墨烯层上沉积窄禁带半导体纳米颗粒作为光敏化剂。

[0007] 优选地,所述窄禁带半导体纳米颗粒为氧化亚铜、氧化铜、硫化镉、氧化锌、硫化铅、氧化铅中的一种或两种及以上的混合。

[0008] 优选地,所述电沉积的方法为循环伏安法、恒电流沉积法或恒电位沉积法。

[0009] 优选地,在石墨烯层上沉积窄禁带半导体纳米颗粒的方法为电化学沉积、湿化学法沉积、水热法沉积、溶剂热法沉积或光化学法沉积。

[0010] 采用上述对称双功能光催化剂的双室光反应器,包括对称设置的阳极反应池和阴极反应池,阴极反应池和阳极反应池之间设有两个连接口,一个连接口中间固定设有Nafion质子交换膜,另一个连接口中间固定设有由对称双功能光催化剂制成的基片,阴极反应池和阳极反应池顶部均设有进气口和出气口,阳极反应池侧壁上设有光窗口。

[0011] 进一步地,阳极反应池和阴极反应池中为水或电解质溶液,阳极反应池的电解质溶液为Na₂SO₄、NaCl、Na₂SO₃溶液中的一种或两种及以上的混合物;阴极反应池的电解质溶液为NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH、KOH、K₂CO₃溶液中的一种或两种及以上的混合物。

[0012] 进一步地,阴极反应池的侧壁上设有取液口,通过取液口或出气口用气相色谱检测分析液相或者气相还原产物产率。

[0013] 采用上述双室光反应器光催化还原二氧化碳的方法,包括以下步骤:在双室光反应器的阳极反应池和阴极反应池加入水或电解质溶液;将催化剂基片和Nafion质子交换膜分别夹持在反应器两个连接口上,使阳极反应池和阴极反应池直接互不相通,仅有质子可通过Nafion膜在两池间流动;光线由光窗口射入阳极反应池后直接照射在基片上,高纯N₂、CO₂气体分别通过进气口各自通入阳极反应池、阴极反应池的电解质溶液中,气相产物随载气由出气口排出反应器,形成一个连续进料、开放的光催化还原CO₂反应体系;光源(包括紫外光、可见光或全光谱光源)激发基片上的光敏化剂在阳极面上产生光电子-空穴对,电子通过匹配的能级排列和电子传输层的作用向阴极面传递,空穴和电子分别迁移至光催化剂的阳极面和阴极面,在独立分离的反应池中参与水的光氧化和CO₂的还原反应。

[0014] 进一步地,CO₂的还原产物为醇类、烃类、一氧化碳中的一种或两种及以上的混合物。

[0015] 本发明采用TiO₂纳米管阵列(TNA)为基底,方便直接应用、回收和更换,通过引入电子传输层和光敏剂组分,使三元复合光催化剂的光响应扩展到可见光区域,同时促进了光生电子-空穴对的有效分离,增强了复合催化剂光催化还原CO₂的能力;在匹配双室光催化反应器后使氧化还原反应分别在独立的区域进行,减少了逆反应的发生,进一步提高光催化CO₂还原效率。另外,本发明不需外加电能输入,降低能源耗费。

[0016] 同时,本发明采用双面对称双功能光催化剂直接作为双室光反应器的隔离膜,省去外电路连接,通过催化剂中多重异质结界面的形成,高效分离光生电荷,提高CO₂的还原效率,采用这种体系进行光还原CO₂的文献目前还未见报道。

附图说明

[0017] 图1为对称双功能光催化剂的制备流程图；

[0018] 图2为实施例1中制备样品的扫描电镜图，其中(a)为TNA的电镜扫描表面图；(b)为G/TNA的电镜扫描表面图；(c)为Cu₂O/G/TNA的电镜扫描表面图；(d)为Cu₂O/G/TNA的电镜扫描断面图；

[0019] 图3为双室光催化反应器主视图；

[0020] 图4为双室光催化反应器的俯视图；

[0021] 图5是双室光催化反应器的左视图；

[0022] 图6为对称双功能光催化剂在双室光反应器中进行光催化还原CO₂示意图；

[0023] 图7为实施例1、6、7、8中制得的Cu₂O/G/TNA、CdS/G/TNA、PbO₂/G/TNA、ZnO/G/TNA在图3~5所示反应器中光催化还原CO₂的甲醇产量。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明解释。

[0025] 实施例1

[0026] 1. 对称双功能Cu₂O/G/TNA膜光催化剂的制备

[0027] 一种对称双功能光催化剂，包括由纯钛通过两步阳极氧化法制备得到双面TiO₂纳米管阵列(TNA)膜基底，基底表面电沉积有石墨烯层，通过调控电化学参数来改变石墨烯沉积层厚度，从而调控电子在复合对称双功能光催化剂中的传输，改善光电子-空穴对再复合几率；然后在石墨烯层上沉积窄禁带半导体纳米颗粒作为光敏化剂，其制备过程如图1所示，包括以下步骤：

[0028] (1) 制备TNA膜基片：将纯钛箔经过物理打磨和超声清洗后，在化学酸洗液中浸泡进行化学抛光；然后将钛箔置于质量分数为0.25% NH₄F的乙二醇-水混合溶液中，其中乙二醇与水体积比为49:1，采用三电极体系在同样条件下进行两次阳极氧化后，经去离子水清洗晾干，置于马弗炉中，空气氛围500 °C下焙烧2 h，最终得到双面对称TNA膜基片。其电镜扫描表面图如图2(a)所示，从图中可知，TNA膜基片表层形貌规整，孔径均一，底层为纳米管阵列，孔径约为30 nm，管长在500 nm左右；

[0029] (2) 制备G/TNA基片(沉积石墨烯)：在以TNA膜基片作为工作电极的三电极体系中，采用循环伏安法在氧化石墨烯水分散液中将石墨烯片层沉积在TNA膜表面，扫描电压范围为-1.5~+1 V，扫描圈数为20圈，即得沉积有石墨烯的TNA膜基片(G/TNA)。其电镜扫描表面图如图2(b)所示，从图中可以看到明显的石墨烯特征褶皱结构及其覆盖下的TNA表面形貌，由此证明一定厚度的薄层石墨烯被沉积到TNA表面；

[0030] (3) 制备Cu₂O/G/TNA基片(在G/TNA基片沉积窄禁带半导体纳米颗粒)：采用电化学沉积法将Cu₂O纳米颗粒沉积在G/TNA表面，沉积Cu₂O的电解液为CuSO₄的乳酸水溶液，CuSO₄的浓度为0.4 mol/L，乳酸的浓度为3 mol/L，通过5 mol/L NaOH将pH值调为10，沉积电压为-0.4 V，沉积时间为600 s。沉积完成后，用去离子水冲洗，吹干，即得到双面对称Cu₂O/G/TNA膜光催化剂，记为样品1。其电镜扫描表面图如图2(c)所示，从图中可知Cu₂O纳米颗粒均匀分布在石墨烯层表面，粒径约为80 nm；其电镜扫描单侧断面图如图2(d)所示，由图可知，

石墨烯层和Cu₂O纳米颗粒依次成功地沉积在TNA的表面并形成了三元复合光催化剂Cu₂O/G/TNA。

[0031] 双室光反应器

[0032] 双室光反应器,其结构如图3~5所示,包括阳极反应池A和阴极反应池B。分别向阳极反应池A和阴极反应池B内加入1 mol/L 的Na₂SO₄和NaHCO₃溶液作为电解质,阳极反应池A和阴极反应池B之间的连接口7中间夹持Nafion质子交换膜,使阳极反应池和阴极反应池直接互不相通,仅有质子可通过Nafion膜在两池间流动;连接口6中间夹持Cu₂O/G/TNA膜光催化剂制成的基片;阳极反应池A顶部均设有第一进气口1和第一出气口2,阳极反应池A侧壁上设有光窗口8;阴极反应池B顶部均设有第二进气口3和第二出气口4,侧壁上设有取液口5。

[0033] 光催化还原CO₂实验

[0034] 以附加400 nm紫外截止滤波片的300 W氙灯作为光源($\lambda > 400$ nm),反应开始后,高纯N₂从第一进气口1进入阳极反应池A,从第一出气口2排出,CO₂从第二进气口3进入阴极反应池B,从第二出气口4排出,光源激发基片上的光敏化剂在阳极面上产生光电子-空穴对,电子通过匹配的能级排列和电子传输层的作用向阴极面传递,空穴和电子分别迁移至光催化剂的阳极面和阴极面,在独立分离的反应池中参与水的光氧化和CO₂的还原反应,光催化还原CO₂过程示意图如图6所示。每隔1 h,从取液口5取出10 μ L反应液,取样6次,通过配备有火焰离子检测器的气相色谱进行产物分析检测,以液相产物甲醇产量为催化性能评价指标,计算得到其产量分别为67.5、125、148、180、223及275 μ mol/cm²,具体结果见图7。

[0035] 实施例2~5

[0036] 实施例2、3、4、5制备TNA膜基片的方法与实施例1相同,制备G/TNA基片和Cu₂O/G/TNA基片的过程参考实施例1,具体的工艺参数见表1,相应的Cu₂O/G/TNA基片依次标记为样品2、样品3、样品4、样品5。

[0037] 实施例2、3、4、5的双室光反应器的连接口6中间分别夹持样品2、样品3、样品4、样品5,阳极反应池A和阴极反应池B内注入的电解质溶液种类见表1。

[0038] 实施例2、3、4、5光催化还原CO₂制备甲醇实验的过程与实施例1相同。

[0039] 表1实施例1~5的工艺参数表

[0040]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
沉积石墨烯扫描圈数	20	5	30	15	20
CuSO ₄ 的浓度 (mol/L)	0.4	0.1	0.6	0.3	0.4
乳酸的浓度 (mol/L)	3	1	6	10	3
pH值	10	8	10	12	10
Cu ₂ O沉积电压 (V)	-0.4	-0.1	-0.7	-1.0	-0.4
Cu ₂ O沉积时间 (s)	600	1000	300	100	600
阳极反应池A电解质	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	水
阴极反应池B电解质	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ 混合溶液	水	K ₂ CO ₃	NaOH, KOH 混合溶液

[0041] 实施例6

[0042] G/TNA膜基片的制备过程与实施例1制备过程相同。

[0043] 采用水热沉淀法在G/TNA表面沉积CdS,过程为:分别配制浓度为0.004mol/L的氯化镉水溶液和硫脲的水溶液,按氯化镉水溶液:硫脲的水溶液(物质的量比)为1:3的比例均匀混合。G/TNA膜基片竖直固定放置于高压反应釜内,加入氯化镉和硫脲混合溶液,将密封后的反应釜置于170℃烘箱中,反应时间为6h。反应完毕后取出样品用蒸馏水清洗后在Ar气氛中400℃热处理3h,制得CdS/G/TNA膜基片。

[0044] 在双室光反应器的接口6中间夹持CdS/G/TNA膜基片,光催化还原CO₂制备甲醇,具体产物检测分析过程与实施例1相同,计算得到甲醇产量分别为52、78、110、130、151、170 μmol/cm²,具体结果见图7。

[0045] 实施例7

[0046] G/TNA膜基片的制备过程与实施例1的制备过程相同。

[0047] 采用光化学沉积法在G/TNA表面沉积ZnO,过程为:配置浓度为0.5 mol/L硝酸锌水溶液,将G/TNA膜基片竖直浸入硝酸锌溶液中,在紫外灯下对基片两面同时照射15 min,取出后用去离子水清洗干净后置于100℃下真空干燥,再在Ar气氛中450℃热处理1h,即得采用光化学沉积法制备的ZnO/G/TNA膜基片。

[0048] 在双室光反应器的接口6中间夹持ZnO/G/TNA膜基片,光催化还原CO₂制备甲醇,具体产物检测分析过程与实施例1相同,计算得到甲醇产量分别为12.5、20、26、29、30、31 μmol/cm²,具体结果见图7。

[0049] 实施例8

[0050] G/TNA膜基片的制备过程与实施例1的制备过程相同。

[0051] 采用电化学沉积法制备PbO₂/G/TNA膜基片,过程为:先配制电镀液:电镀液中硝酸铅的浓度为20.5 mol/L,硝酸的浓度为0.1 mol/L,氟化钠的浓度为0.04 mol/L,再将G/TNA基片放置电镀液中,采用三电极体系,实施脉冲电沉积,温度为333 K,搅拌速度为300 r/min,电沉积10 min,即得β-PbO₂修饰的G/TNA基片,即PbO₂/G/TNA膜基片。

[0052] 在双室光反应器的连接口6中间夹持PbO₂/G/TNA膜基片,光催化还原CO₂制备甲醇,具体产物检测分析过程与实施例1相同,计算得到甲醇产量分别为40、51、55、68、73、75 μmol/cm²,具体结果见图7。

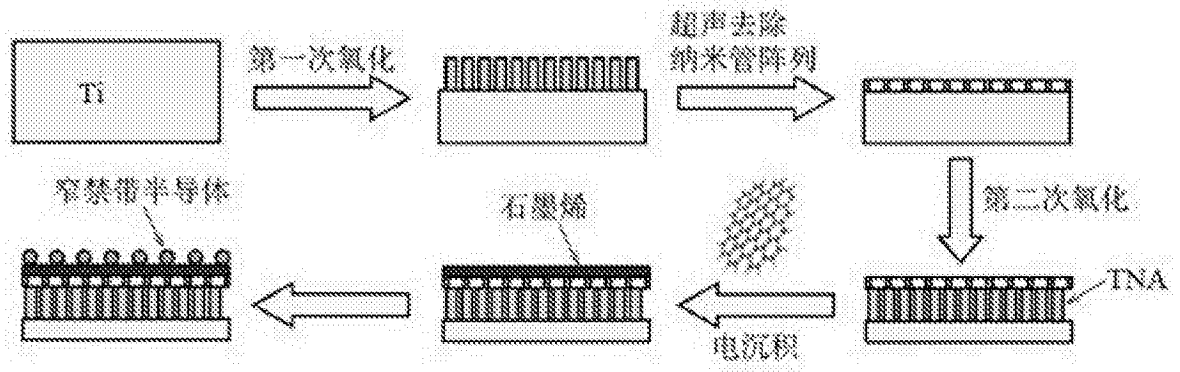


图1

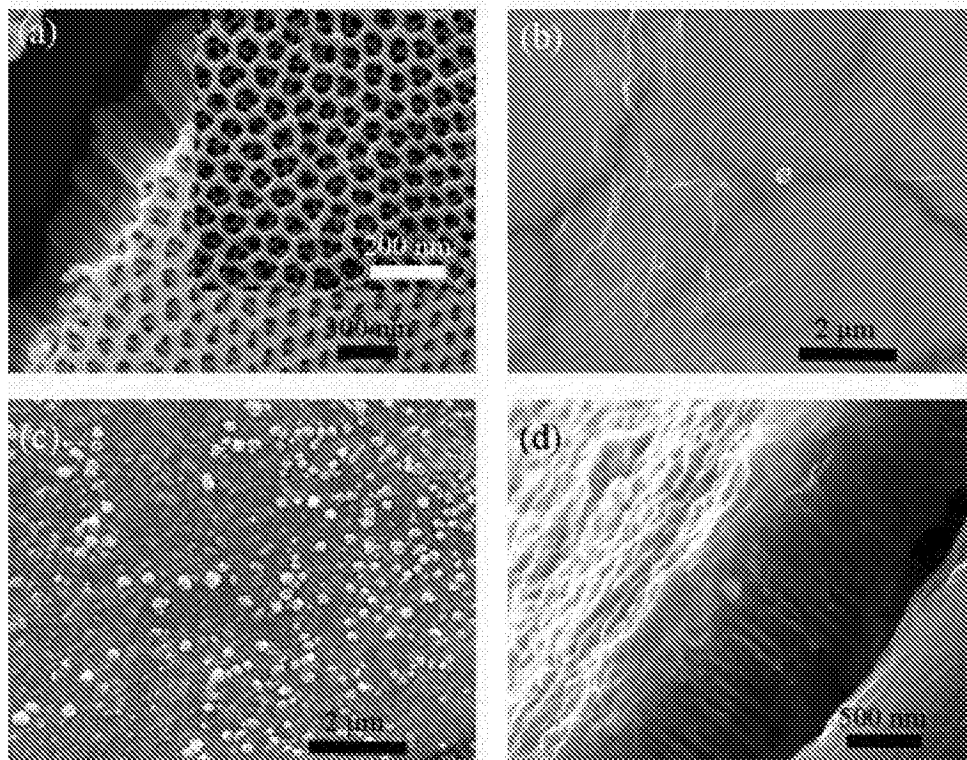


图2

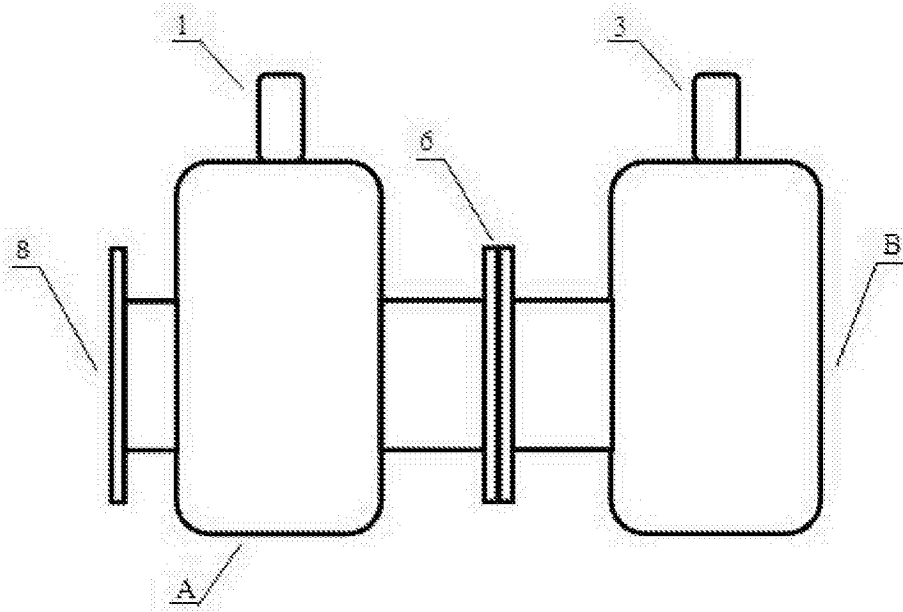


图3

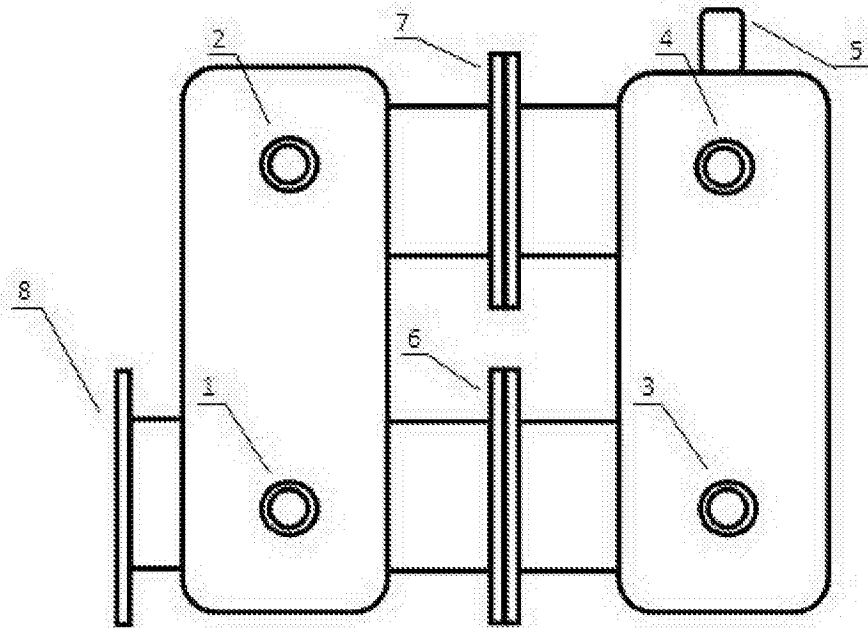


图4

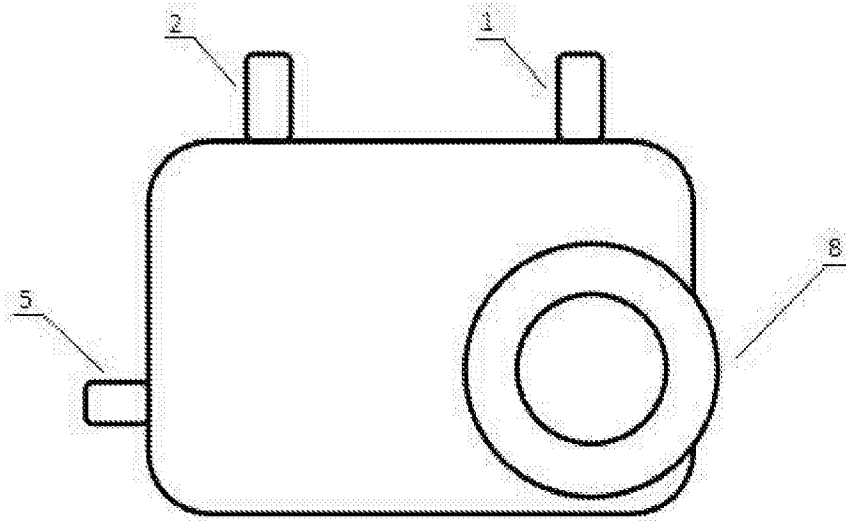


图5

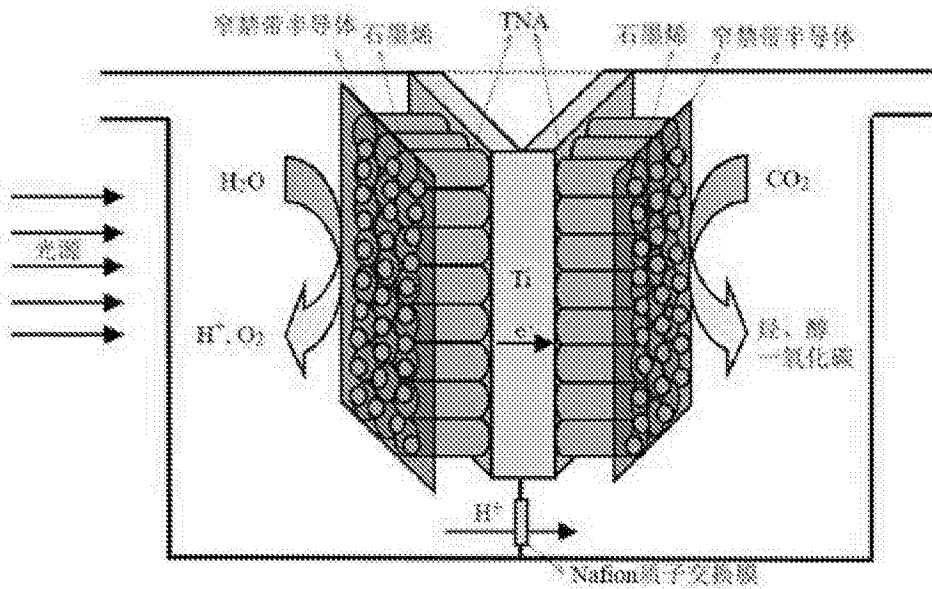


图6

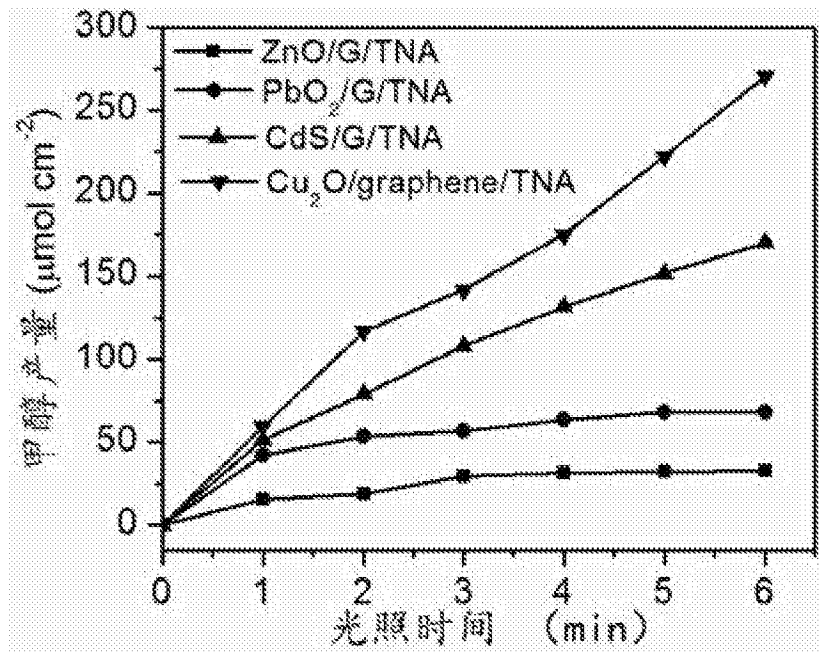


图7