



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107099815 B

(45)授权公告日 2018.11.16

(21)申请号 201710272849.8

G25B 11/06(2006.01)

(22)申请日 2017.04.24

G25B 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G25B 1/04(2006.01)

申请公布号 CN 107099815 A

审查员 阮斌

(43)申请公布日 2017.08.29

(73)专利权人 太原师范学院

地址 030619 山西省晋中市榆次区大学街
319号

(72)发明人 刘宪 杨慧敏 宋秀丽 代红艳

赵煜 梁镇海

(74)专利代理机构 太原倍智知识产权代理事务

所(普通合伙) 14111

代理人 戎文华

(51)Int.Cl.

G25B 9/10(2006.01)

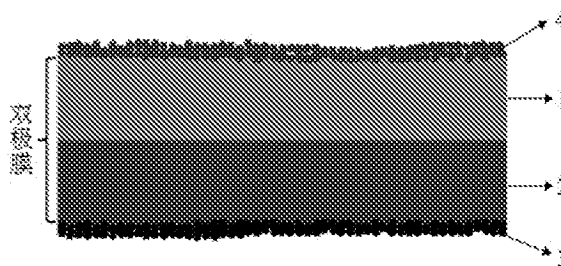
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用

(57)摘要

一种双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用是以表面负载粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜,所述双极膜的阳离子交换膜表面负载P型半导体光催化剂粉末;所述双极膜的阴离子交换膜表面负载N型半导体光催化剂粉末,将P型半导体光催化剂粉末作为阴极,将N型半导体光催化剂粉末作为阳极,采用氙灯作为光源,外加电压作用下进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。双极膜中间界面层水解离不仅为CO₂还原提供连续不断的H⁺,而且不会由于H⁺浓度过高而发生析氢反应,同时离子液体提高了CO₂的溶解度和质子的传递速率,提高了CO₂还原效率。



1. 一种双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,所述应用是以表面负载粉末态光催化剂的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜,所述双极膜的阳离子交换膜表面负载P型半导体光催化剂粉末;所述双极膜的阴离子交换膜表面负载N型半导体光催化剂粉末,将P型半导体光催化剂粉末作为阴极,将N型半导体光催化剂粉末作为阳极,阴极电解液为咪唑或吡啶类离子液体,阳极电解液为KOH或NaOH,采用氙灯作为光源,外加电压为0.5~2.0 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应,应用于CO₂还原反应;

其所述应用的双极膜表面负载粉末态光催化剂的制备方法如下:

(1) 配制质量分数为2.0~5.0%的羧甲基纤维素或醋酸纤维素水溶液,以及2.0~5.0%的聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮水溶液,混合后并不断搅拌形成胶状物,静置脱泡30~60分钟,流延于洁净的带边框玻璃板上,室温风干后得到厚度为30~60μm的阳离子交换膜;

(2) 称取0.5~2.0g P型半导体光催化剂粉末,在超声波震荡下分散于100 mL水或无水乙醇中,继续震荡2.0小时分散均匀,倾倒在上述制备的阳离子交换膜表面,采用金属离子进行交联5~15分钟,30~60°C烘干后,P型半导体光催化剂粉末附着于阳离子交换膜表面;

(3) 将步骤(2)中的阳离子交换膜上下颠倒,使负载催化剂的表面紧贴于已润湿的玻璃板上,另一表面朝上;

(4) 配制质量分数为2.0~5.0%的壳聚糖、聚酰亚胺或苯并咪唑的水溶液,以及2.0~5.0%的聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮水溶液,混合后并不断搅拌形成胶状物,静置脱泡30~60分钟,流延于步骤(3)中的阳离子交换膜表面,室温风干后得到厚度为30~60μm的阴离子交换膜;

(5) 称取0.5~2.0g N型半导体光催化剂粉末,在超声波震荡下分散于100 mL水或无水乙醇中,继续震荡2.0小时分散均匀,倾倒在上述制备的阴离子交换膜表面,采用醛类交联剂进行交联5~15分钟,30~60°C烘干后,N型半导体光催化剂粉末附着于阴离子交换膜表面。

2. 如权利要求1所述的双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,所述P型半导体光催化剂粉末是Ag₂O、NiO、Cu₂O、CoO和SnO中的一种或其组合。

3. 如权利要求1所述的双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,所述N型半导体光催化剂粉末是为ZnO、TiO₂、Fe₂O₃、CdS和SnO₂中的一种或其组合。

4. 如权利要求1所述的双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,所述咪唑或吡啶类离子液体是1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-丁基-3-甲基咪唑、N-乙基吡啶六氟磷酸盐、N-乙基吡啶四氟硼酸盐、溴化N-乙基吡啶中的一种或其组合。

一种双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双极膜催化剂在CO₂还原中的应用,具体地说,是一种附着有粉末态催化剂在光电催化还原CO₂中应用的技术方案。

背景技术

[0002] 半导体光电催化技术是一种将太阳能转化为化学能的有效技术手段,对解决能源紧缺、减小环境污染压力具有重大意义。经过各国科学家多年的探索和积累,该领域的研究取得了较大进展,但总体来说,利用太阳能光电催化效率仍然比较低。其中一个主要原因是由于光生电子-空穴未能有效分离,重新复合,导致光电催化活性下降。国内外学者们采用各种方法分离光生电子-空穴,如: Fan等将TiO₂与BiOCl催化剂进行复合,使BiOCl导带的电子转移至TiO₂导带上,TiO₂价带的空穴转移至BiOCl价带上,从而有效地将电子-空穴分离(CrystEngComm, 2014, 16: 820-825);Zhang等制备了BiOCl核-壳结构光催化剂,此结构能有效分离光生电子-空穴,从而提高了光催化活性(CrystEngComm, 2012, 14: 700-707)。可见,提高光生电子-空穴分离效率仍然是光电催化过程中迫切需要解决的关键问题。

[0003] 在光电催化实际应用过程中,半导体粉末态催化剂存在易团聚和反应后难回收的问题。因此,光催化剂的固定化对光催化技术的实用化非常重要。例如,Noorjahan等利用喷溅技术制得了TiO₂-HZSM-5复合薄膜,这种薄膜对废水中有毒酚类和有机酸的降解有很高的活性(Appl. Catal., B: Environmental, 2004, 47: 209-213);García等以玻璃微球为载体,采用浸渍提拉法制备了负载型TiO₂光催化剂用于降解模拟污染物和城市污水处理厂的污水(Appl. Catal., B: Environmental, 2011, 103: 294-301),取得了良好效果。可见,为了能够真正实现光催化技术的实用化,光催化剂的固定化显得极为重要,有待于进一步研究。

[0004] 传统的光电催化水分解制氢的方法是将N型半导体光阳极与P型半导体光阴极串联,中间采用透光的气体分离膜将阴、阳极室进行分割。但随着反应的持续进行,阳极室由于析氧反应会逐渐变酸,阴极室由于析氢反应会逐渐变碱,而大部分阳极材料更喜欢中性或者偏碱性环境,大部分阴极材料更喜欢偏酸性环境,因此大大地限制了水分解反应的持续进行。

[0005] 本发明提出将P型半导体光催化剂粉末和N型半导体光催化剂粉末分别附着于双极膜两侧的表面,并将其作为阴、阳极室的隔膜,进行光电催化还原CO₂是基于以下考虑:①在光电作用下,双极膜中间界面层发生水解离生成H⁺和OH⁻离子,H⁺离子透过阳离子交换膜进入阴极室,参与CO₂还原被消耗,OH⁻离子透过阴离子交换膜进入阳极室,并在阳极处发生水氧化反应被消耗。从理论上讲,双极膜水解离产生H⁺的速率等于阴极CO₂还原消耗H⁺的速率,因此,不仅可以保证连续不断的H⁺供应,而且不会由于氢离子浓度过高而发生析氢反应。同样,双极膜水解离产生OH⁻的速率等于阳极氧化反应消耗OH⁻的速率,因此阳极室能够一直保持碱性条件,有利于水氧化反应的进行。②采用离子液体作为阴极液,不仅可以起到

“固碳”的作用,提高CO₂在反应体系中的溶解度,而且可以作为助催化剂,与半导体催化剂粉末协同催化CO₂还原,同时还可以提高反应体系中质子的传递速率。③利用表面固定有半导体光催化剂粉末的双极膜作为阴、阳极室的隔膜,可以将阴极催化CO₂还原与阳极析氧反应有效地分割于两个极室,同时进行阴极CO₂还原与阳极水氧化反应,二者相互促进,提高光电催化效率。

发明内容

[0006] 本发明的问题在于现有技术中半导体光催化剂粉末易团聚和反应后难以回收的问题,半导体光催化剂光生电子-空穴分离效率低的问题,半导体光催化剂不能稳定、高效、持续工作的问题,并提供双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用。

[0007] 为了解决上述问题,本发明所提供的双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,所述应用是以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜,所述双极膜的阳离子交换膜表面是附着有P型半导体光催化剂粉末;所述双极膜的阴离子交换膜表面是附着有N型半导体光催化剂粉末,将P型半导体光催化剂粉末作为阴极,将N型半导体光催化剂粉末作为阳极,阴极电解液为咪唑或吡啶类离子液体,阳极电解液为KOH或NaOH,采用氙灯作为光源,外加电压为0.5~2.0 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0008] 上述方案的附加技术特征如下。

[0009] 所述P型半导体光催化剂粉末是Ag₂O、NiO、Cu₂O、CoO和SnO中的一种或其组合。

[0010] 所述的N型半导体光催化剂粉末是为ZnO、TiO₂、Fe₂O₃、CdS和SnO₂中的一种或其组合。

[0011] 所述咪唑或吡啶类离子液体是1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-丁基-3-甲基咪唑、N-乙基吡啶六氟磷酸盐、N-乙基吡啶四氟硼酸盐、溴化N-乙基吡啶中的一种或其组合。

[0012] 实现本发明上述所提供的一种双极膜表面粉末态光催化剂在CO₂还原中的应用,与现有技术相比,本发明所采用的表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜,该隔膜在太阳光和电场作用下进行光电催化CO₂还原,有效地解决了半导体光催化剂粉末易团聚和反应后难回收的问题;同时,利用阳离子交换膜中的固定阴离子基团与阴离子交换膜中固定的阳离子基团分别对空穴和电子的吸引作用,将空穴-电子有效分离,解决了半导体光电催化过程中光生电子-空穴分离效率低的问题;更重要的是,双极膜中间界面层发生水解离生成H⁺和OH⁻离子,H⁺离子进入阴极室参与CO₂还原反应,不仅保证连续不断的H⁺供应,而且不会由于氢离子浓度过高而发生析氢反应;OH⁻离子进入阳极室发生水氧化反应,维持了阳极室的碱性条件,有利于水氧化反应的进行。采用离子液体作为阴极液,不仅可以起到“固碳”的作用,提高CO₂在反应体系中的溶解度,而且可以作为助催化剂,与半导体催化剂粉末协同催化CO₂还原,同时还可以提高反应体系中质子的传递速率。此发明利用表面负载半导体光催化剂粉末的双极膜作为阴、阳极室的隔膜,可以将阴极催化CO₂还原与阳极析氧反应有效地分割于两个极室,同时进行阴极CO₂还原与阳极水氧化反应,二者相互促进,提高光电催化效率,实现了半导体粉末态光催化剂进行阴极CO₂还原与阳极水氧化反应的高效、连续化操作。

[0013] 具体的优点与积极效果集中体现如下。

[0014] 本发明解决了半导体光催化剂粉末易团聚和反应后难回收的问题。

[0015] 本发明利用阳离子交换膜中的固定阴离子基团与阴离子交换膜中固定的阳离子基团分别对空穴和电子的吸引作用,将空穴-电子有效分离,解决了半导体光电催化过程中光生电子-空穴分离效率低的问题。

[0016] 本发明利用双极膜中间界面层发生水解离生成 H^+ 和 OH^- 离子,维持了阴、阳极室pH的稳定,解决了半导体光催化剂不能稳定、高效、持续工作的问题。

[0017] 本发明利用双极膜中间界面层发生水解离生成 H^+ 和 OH^- 离子, H^+ 离子进入阴极室参与 CO_2 还原反应,不仅保证连续不断的 H^+ 供应,而且不会由于氢离子浓度过高而发生析氢反应; OH^- 离子进入阳极室发生水氧化反应,维持了阳极室的碱性条件,有利于水氧化反应的进行。

[0018] 本发明采用离子液体作为阴极液,不仅可以起到“固碳”的作用,提高 CO_2 在反应体系中的溶解度,而且可以作为助催化剂,与半导体催化剂粉末协同催化 CO_2 还原,同时还可以提高反应体系中质子的传递速率。

[0019] 本发明利用表面固定有半导体光催化剂粉末的双极膜作为阴、阳极室的隔膜,可以将阴极催化 CO_2 还原与阳极析氧反应有效地分割于两个极室,同时进行阴极 CO_2 还原与阳极水氧化反应,二者相互促进,提高光电催化效率,实现了半导体粉末态光催化剂进行阴极 CO_2 还原与阳极水氧化反应的高效、连续化操作。

附图说明

[0020] 图1是本发明双极膜两侧表面负载粉末态光催化剂的示意图。图中:1-阴离子交换膜;2-阳离子交换膜;3-P型半导体光催化剂粉末;4-N型半导体光催化剂粉末;阳离子交换膜和阴离子交换膜复合得到双极膜。

[0021] 图2是本发明制备阳离子交换膜的羧甲基纤维素钠交联示意图。

[0022] 图3是本发明制备阴离子交换膜的壳聚糖与戊二醛交联示意图。

[0023] 图4是本发明中双极膜的截面形貌图,左下角插图展现了双极膜具有良好的透光性能,有利于较好地吸收太阳光;右上角插图是双极膜在蒸馏水中浸泡48小时后的图片,表明双极膜不溶于水,有利于其在水溶液中稳定地工作。

[0024] 图5是本发明利用表面负载半导体催化剂粉末的双极膜进行光电催化实验的装置示意图。

[0025] 图6是本发明实施例1中,制备的两侧分别负载粉末态光催化剂双极膜与未负载催化剂粉末双极膜的接触角。图中,(a)-未负载催化剂粉末的阳离子交换膜表面接触角;(b)-未负载催化剂粉末双极膜的阴离子交换膜表面接触角;(c)-表面负载 Cu_2O 粉末光催化剂的阳离子交换膜表面接触角;(d)-表面负载 TiO_2 粉末光催化剂的阴离子交换膜表面接触角;负载粉末态光催化剂双极膜具有更小的接触角,表明其亲水性更好,促进了双极膜中间界面层水解离,有利于维持阴、阳极室稳定的pH梯度。

[0026] 图7是本发明实施例1中,负载粉末态光催化剂双极膜的电压降(IR)随时间变化曲线图。

[0027] 图8是本发明实施例1中,负载粉末态光催化剂双极膜的槽电压随电流密度变化曲

线图。

[0028] 图9是本发明实施例1中,负载粉末态光催化剂双极膜的交流阻抗曲线图。

[0029] 图10是本发明实施例1中,光电催化还原CO₂的电流效率图。

[0030] 图11是本发明实施例1中,在不同电流密度下光电催化还原CO₂的能量转化效率图。

具体实施方式

[0031] 下面对本发明的具体实施方式作出进一步的说明。

[0032] 实施方式1

[0033] 以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜(其中,构成双极膜的阳离子交换膜表面附着有Ag₂O半导体光催化剂粉末,构成双极膜的阴离子交换膜表面附着有TiO₂半导体光催化剂粉末),将Ag₂O半导体光催化剂粉末材料作为阴极,将TiO₂半导体光催化剂粉末材料作为阳极,阴极电解液材料为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,阳极电解液为0.5 M KOH,采用氙灯作为模拟太阳光光源,外加电压为0.5 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0034] 实验结束后,收集阴极电解液,利用气象色谱标定生成的CO含量,经过计算得出光电催化还原CO₂的电流效率为65.5%,能量转换效率为26.8%。

[0035] 实施方式2

[0036] 以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜(其中,构成双极膜的阳离子交换膜表面附着有Ag₂O半导体光催化剂粉末,构成双极膜的阴离子交换膜表面附着有Fe₂O₃半导体光催化剂粉末),将Ag₂O半导体光催化剂粉末材料作为阴极,将Fe₂O₃半导体光催化剂粉末材料作为阳极,阴极电解液材料为氯化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体,阳极电解液为1.0 M KOH,采用氙灯作为模拟太阳光光源,外加电压为0.8 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0037] 实验结束后,收集阴极电解液,利用气象色谱标定生成的CO含量,经过计算得出光电催化还原CO₂的电流效率为65.2%,能量转换效率为30.2%。

[0038] 实施方式3

[0039] 以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜(其中,构成双极膜的阳离子交换膜表面附着有CoO半导体光催化剂粉末,构成双极膜的阴离子交换膜表面附着有ZnO半导体光催化剂粉末),将CoO半导体光催化剂粉末材料作为阴极,将ZnO半导体光催化剂粉末材料作为阳极,阴极电解液材料为N-乙基吡啶六氟磷酸盐离子液体,阳极电解液为0.5 M NaOH,采用氙灯作为模拟太阳光光源,外加电压为1.0 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0040] 实验结束后,收集阴极电解液,利用气象色谱标定生成的CO含量,经过计算得出光电催化还原CO₂的电流效率为66.6%,能量转换效率为25.8%。

[0041] 实施方式4

[0042] 以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜(其中,构成双极膜的阳离子交换膜表面附着有Cu₂O半导体光催化剂粉末,构成双极膜的阴离子交换膜表面附着有CdS半导体光催化剂粉末),将Cu₂O半导体光催化剂粉末材料作为阴极,将CdS半导

体光催化剂粉末材料作为阳极,阴极电解液材料为N-乙基吡啶四氟硼酸盐离子液体,阳极电解液为1.0 M NaOH,采用氙灯作为模拟太阳光光源,外加电压为1.5 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0043] 实验结束后,收集阴极电解液,利用气象色谱标定生成的CO含量,经过计算得出光电催化还原CO₂的电流效率为68.3%,能量转换效率为28.8%。

[0044] 实施方式5

[0045] 以表面附着有粉末态光催化的双极膜作为阴极室和阳极室的隔膜(其中,构成双极膜的阳离子交换膜表面附着有NiO半导体光催化剂粉末,构成双极膜的阴离子交换膜表面附着有SnO₂半导体光催化剂粉末),将NiO半导体光催化剂粉末材料作为阴极,将SnO₂半导体光催化剂粉末材料作为阳极,阴极电解液材料为氯化1-丁基-3-甲基咪和N-乙基吡啶六氟磷酸盐的离子液体,阳极电解液为2.0 M NaOH,采用氙灯作为模拟太阳光光源,外加电压为2.0 V作用下,阴极室进行光电催化CO₂还原,阳极室进行水氧化反应。

[0046] 实验结束后,收集阴极电解液,利用气象色谱标定生成的CO含量,经过计算得出光电催化还原CO₂的电流效率为56.3%,能量转换效率为28.4%。

[0047] 上述本发明所述的具体实施方式1~5,所提供的一种双极膜表面附着的粉末态催化剂在CO₂还原中的应用,其所述应用的双极膜表面附着粉末态光催化剂的制备方法如下:

[0048] (1)配制质量分数为2.0~5.0%的羧甲基纤维素或醋酸纤维素水溶液,以及2.0~5.0%的聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮水溶液,混合后并不断搅拌形成胶状物,静置脱泡30~60分钟,流延于洁净的带边框玻璃板上,室温风干后得到厚度为30~60μm的阳离子交换膜。

[0049] (2)称取0.5~2.0g P型半导体光催化剂粉末,在超声波震荡下分散于100 mL水或无水乙醇中,继续震荡2.0小时分散均匀,倾倒在上述制备的阳离子交换膜表面,采用金属离子进行交联5~15分钟,30~60°C烘干后,P型半导体光催化剂粉末附着于阳离子交换膜表面。

[0050] (3)将步骤(2)中的阳离子交换膜上下颠倒,使负载催化剂的表面紧贴于已润湿的玻璃板上,另一表面(即未负载催化剂的表面)朝上。

[0051] (4)配制质量分数为2.0~5.0%的壳聚糖、聚酰亚胺或苯并咪唑的水溶液,以及2.0~5.0%的聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮水溶液,混合后并不断搅拌形成胶状物,静置脱泡30~60分钟,流延于步骤(3)中的阳离子交换膜表面,室温风干后得到厚度为30~60μm的阴离子交换膜。

[0052] (5)称取0.5~2.0g N型半导体光催化剂粉末,在超声波震荡下分散于100 mL水或无水乙醇中,继续震荡2.0小时分散均匀,倾倒在上述制备的阴离子交换膜表面,采用醛类交联剂进行交联5~15分钟,30~60°C烘干后,N型半导体光催化剂粉末附着于阴离子交换膜表面。

[0053] 其中,所述的所述的P型半导体光催化剂粉末为Ag₂O、NiO、Cu₂O、CoO和SnO中的一种或其组合;所述的金属离子为Fe³⁺、Sn²⁺和Ti⁴⁺中的一种;所述的N型半导体光催化剂粉末为ZnO、TiO₂、Fe₂O₃、CdS和SnO₂中的一种或其组合;所述的醛类交联剂为戊二醛和丁二醛中的一种;所述的双极膜是由阳离子交换膜、阴离子交换膜复合而成。

[0054] 上述制备的双极膜表面负载粉末态光催化剂,是将P型半导体光催化剂粉末与N型半导体光催化剂粉末分别附着于双极膜的两侧表面,此膜透光性良好并能有效吸收太阳

光,双极膜中固定阴离子基团与阳离子基团分别对空穴和电子具有吸引作用,可将空穴-电子有效分离;双极膜中间界面层发生水解离生成 H^+ 和 OH^- 离子,维持了阴、阳极室pH的稳定,将半导体光催化技术与双极膜水解离技术结合,同时进行阴极 CO_2 还原与阳极水氧化反应,二者相互促进,提高光电催化效率,实现了半导体粉末态光催化剂进行阴极 CO_2 还原与阳极水氧化反应的高效、连续化操作。

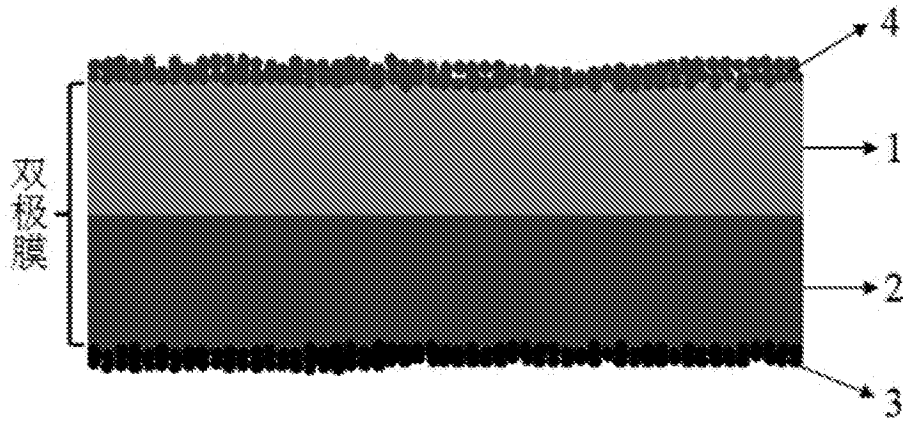


图1

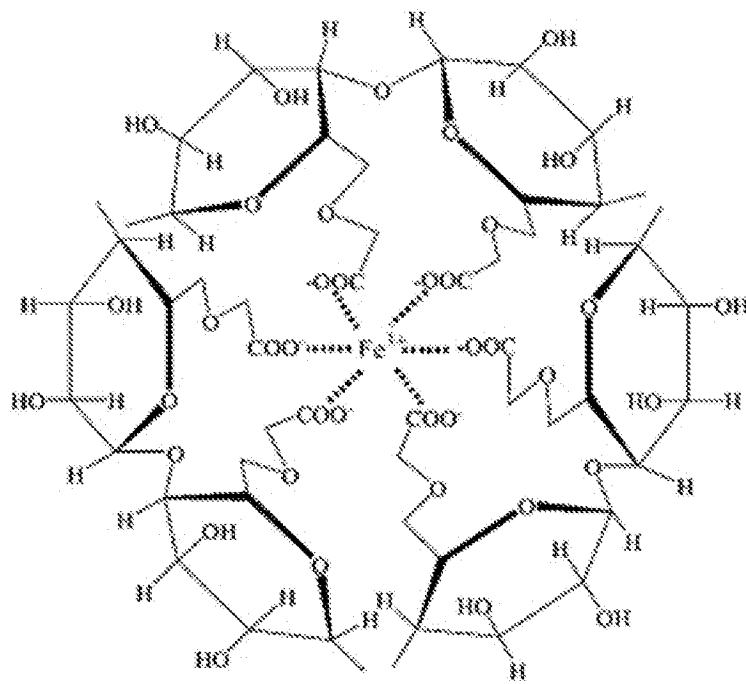


图2

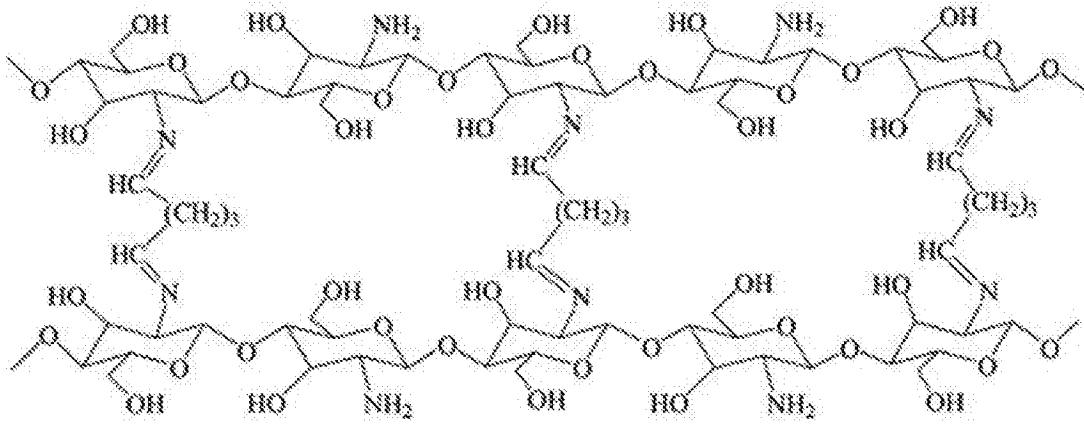


图3

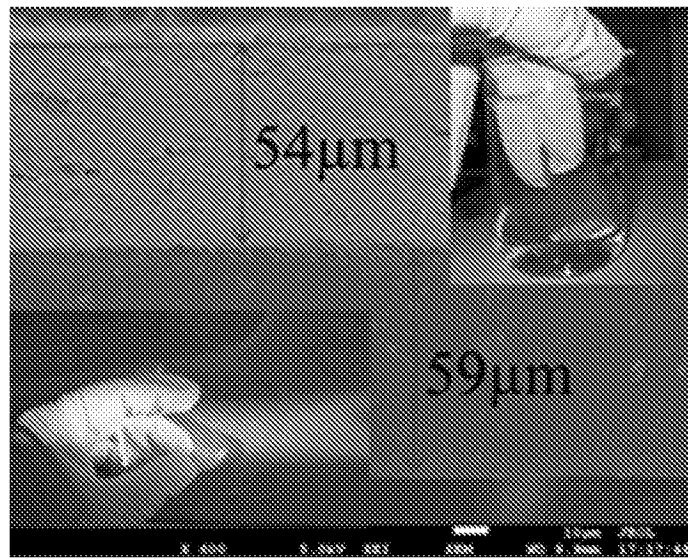


图4

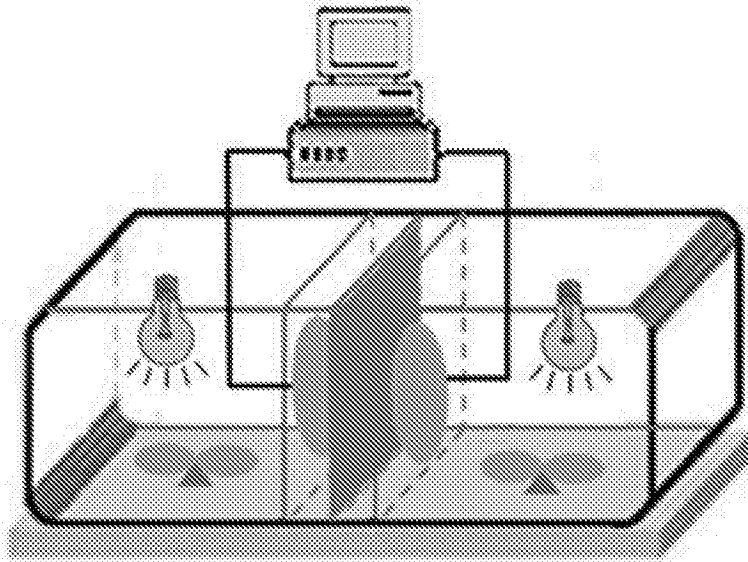


图5

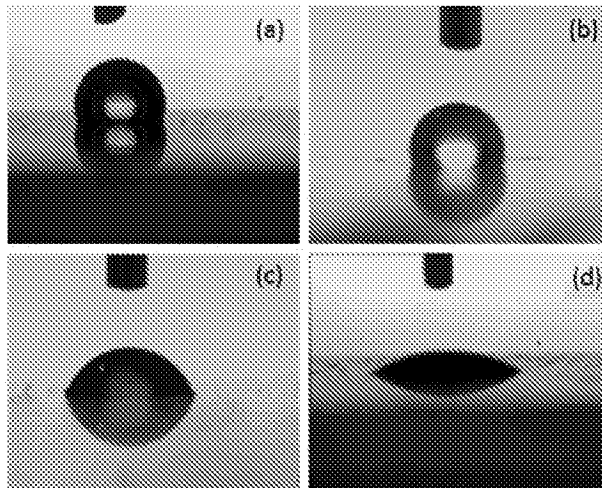


图6

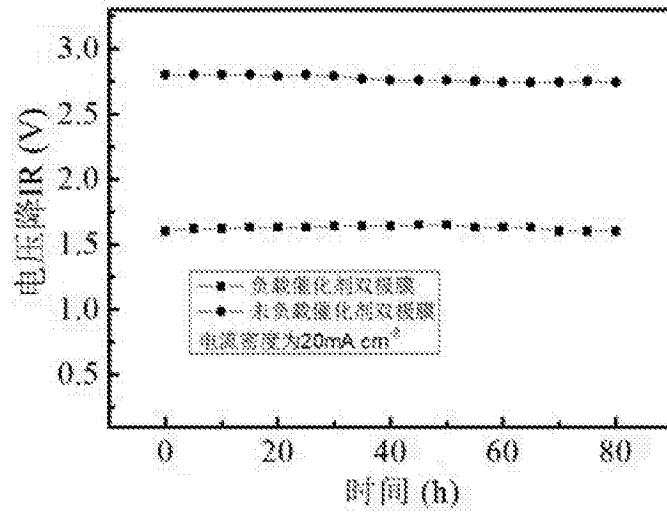


图7

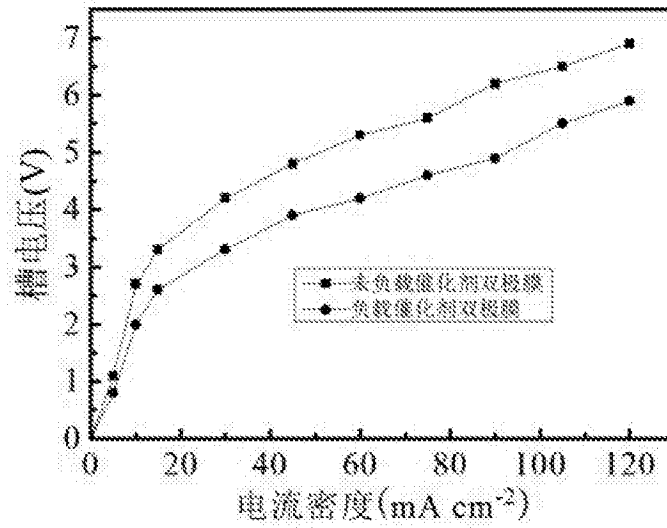


图8

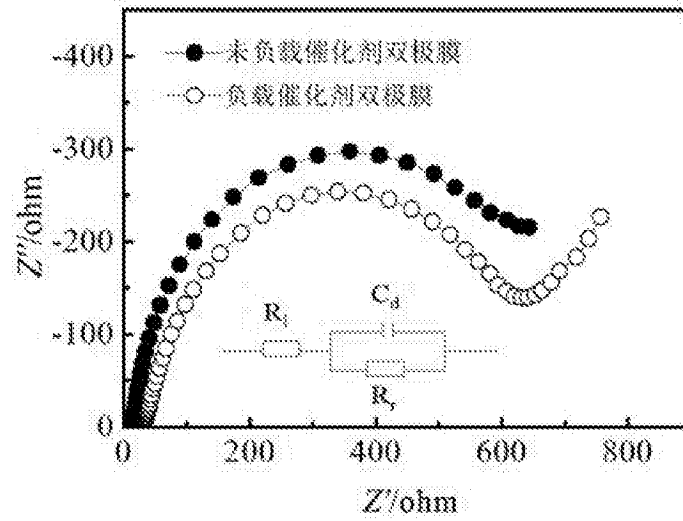


图9

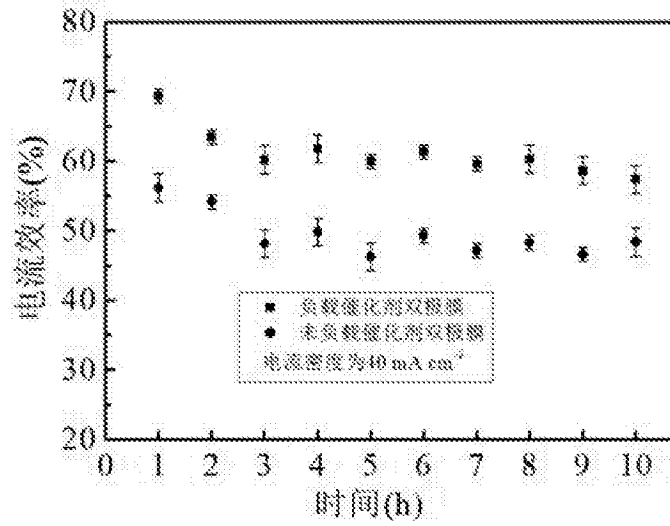


图10

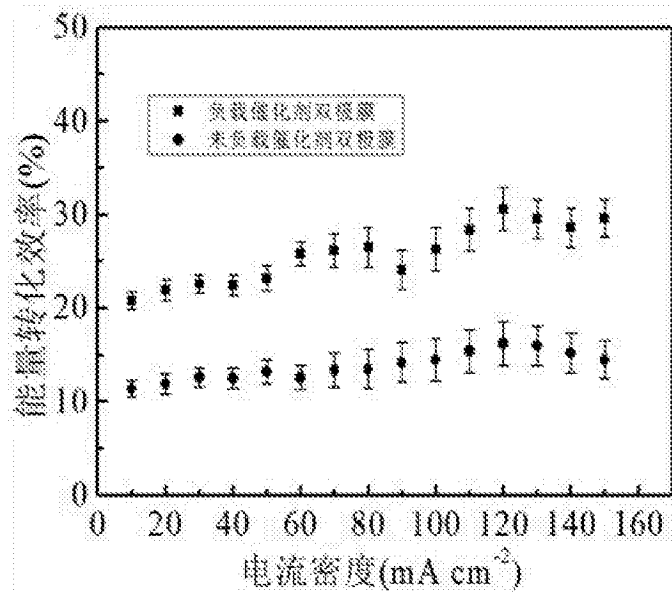


图11