

复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 可见光深度还原低浓度 CO₂ 及其性能增强机理

戴 俊^{1,2}, 贾凤婷¹, 杨 娟^{1,2}, 丰之翔¹, 王大钊¹, 冷冲冲¹

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454003)

摘 要:“双碳”目标下, 利用清洁可再生的太阳能驱动 CO₂ 资源化利用成为重要的研究课题, 但已有报道多以高纯 CO₂ 为研究对象, 而实际燃煤电厂排放的烟气中 CO₂ 体积分数仅为 3%~15%, 为规避高能耗的 CO₂ 提浓过程, 直接实现低浓度 CO₂ 光催化定向转化对节能减排及其资源化利用具有重要科学意义。采用共沉淀-水热法首先制得钴铝层状双氢氧化物 (CoAl-LDH), 通过表面浸渍耦合氢气热处理将钌纳米颗粒负载至 CoAl-LDH 表面, 构筑出可见光催化剂 Ru/CoAl-LDH, 其独特的表面组成与结构特性有助于实现以水为氢源的低浓度 CO₂ 深度光还原。利用 X 射线衍射、透射电镜、X 射线光电子能谱与紫外可见漫反射光谱等测试技术对复合催化剂的结构组成和微观形貌进行测定分析, 结果表明: 负载的钌物种为零价金属态 Ru, 其负载未改变 CoAl-LDH 的纳米片状形貌, 但可显著提升复合催化剂的光响应性能。以 Ru/CoAl-LDH 为光催化剂、水为电子给体和氢源、10% CO₂/N₂ 混合气体为模拟烟道气, 在可见光照射下考察 Ru 负载量对还原产物生成量及深度还原产物甲烷选择性的影响, 其中 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有最优的 CO₂ 光还原性能, 可见光照射 3 h 后的甲烷产生量及选择性高达 452.4 μmol/g 和 86.3%, 分别是单一 CoAl-LDH 的 10.4 倍和 3.3 倍。同时, 借助 CO₂ 吸附等温线、原位 XPS、瞬态光电流与阻抗谱等测试结果探究了 Ru/CoAl-LDH 对低浓度 CO₂ 深度光还原的性能增强机理。CoAl-LDH 表面的—OH 基团利于复合催化剂对低浓度 CO₂ 的选择性吸附; CoAl-LDH 优异的水氧化性能可为 CO₂ 深度光还原提供充足的原位氢源, 无需使用具有爆炸危险性的氢气; 负载的 Ru 作为光电子受体, 在增强光生电荷分离与迁移效率的同时, 作为 CO₂ 还原活性位能实现其多电子还原过程。因此, CoAl-LDH 和助催化剂 Ru 的协同作用是低浓度 CO₂ 深度光还原性能得以提升的主要原因, 复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 实现了可见光水氧化与低浓度 CO₂ 深度还原的有效耦合, 为本质安全且低能耗 CO₂ 转化体系的构建提供了重要理论指导, 也为燃煤烟气 CO₂ 资源化利用提供了新思路。

关键词: 低浓度 CO₂; 深度光还原; 钴铝层状双氢氧化物; 钌负载; 水氧化

中图分类号: TQ534.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)02-1317-14

Visible-light deep reduction of low concentration CO₂ over composite catalyst Ru/CoAl-LDH and the performance enhancement mechanism

DAI Jun^{1,2}, JIA Fengting¹, YANG Juan^{1,2}, FENG Zhixiang¹, WANG Dazhao¹, LENG Chongchong¹

收稿日期: 2024-10-03 策划编辑: 张晓宁 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.1194

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074103, U2004194); 河南省高校重点科研项目计划基础研究专项资助项目 (25ZX010)

作者简介: 戴 俊 (1980—), 男, 河南信阳人, 副教授。E-mail: daijun@hpu.edu.cn

通讯作者: 杨 娟 (1981—), 女, 河南新乡人, 教授, 博士。E-mail: yangjuan@hpu.edu.cn

引用格式: 戴俊, 贾凤婷, 杨娟, 等. 复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 可见光深度还原低浓度 CO₂ 及其性能增强机理[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1317-1330.

DAI Jun, JIA Fengting, YANG Juan, et al. Visible-light deep reduction of low concentration CO₂ over composite catalyst Ru/CoAl-LDH and the performance enhancement mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1317-1330.



移动阅读

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Under the dual-carbon goal, the resource utilization of CO_2 driven by clean and renewable solar energy has become an important research topic. However, the previous reports have mostly used high-purity CO_2 as the research object, while the CO_2 concentration in the flue gas emitted by coal-fired power plants is only 3%–15%. To avoid the high-energy CO_2 enrichment process, photocatalytic directional conversion of low concentration CO_2 into high-valued fuels or chemicals has important scientific significance for energy saving, emission reduction and its resource utilization. Cobalt-aluminum layered double hydroxide (CoAl-LDH) was firstly prepared by coprecipitation-hydrothermal method and visible-light catalysts Ru/CoAl-LDH were constructed by loading ruthenium nanoparticles onto the surface of CoAl-LDH via surface impregnation coupled with hydrogen heat treatment. The unique surface composition and structural characteristics of Ru/CoAl-LDH composites are conducive to implement deep photoreduction of low concentration CO_2 using H_2O as the hydrogen source. Structural composition and micro-morphology of the composite catalysts Ru/CoAl-LDH were determined by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy. The results indicate that the loaded Ru species is zero valence state of metal Ru. Loading Ru has no effect on the nano-lamellar morphology of CoAl-LDH, but can significantly improve the photoresponse performance of composite catalysts. By using Ru/CoAl-LDH as photocatalysts, H_2O as electron donor and hydrogen source, and 10% CO_2/N_2 mixture as simulated flue gas, the effect of Ru loading amount on the productivity of CO_2 reduction products and the selectivity of deep reduction products were investigated under visible light irradiation. 1.6% Ru/CoAl-LDH exhibited the optimal CO_2 photoreduction performance. After 3h of visible light irradiation, the productivity and selectivity of deep reduction product methane reached 452.4 $\mu\text{mol/g}$ and 86.3%, which were 10.4 and 3.3 times of single CoAl-LDH, respectively. Meanwhile, the performance enhancement mechanism on deep photoreduction of low concentration CO_2 was explored by using CO_2 adsorption isotherms, in-situ XPS, transient photocurrent and impedance spectroscopy. The —OH groups on the surface of CoAl-LDH facilitate selective adsorption of composite catalysts for low concentration CO_2 . Excellent H_2O oxidation performance of CoAl-LDH can provide sufficient in-situ hydrogen source for deep photoreduction of CO_2 , without the use of H_2 having explosive risk. As the photoelectron acceptor, the loaded Ru can not only enhance the separation and migration efficiency of photogenerated charges, but also implement multi-electron reduction as active reductive sites of CO_2 . Therefore, the synergistic effect of CoAl-LDH and cocatalyst Ru is the primary reason for the improvement of low concentration CO_2 deep photoreduction performance. The composite catalysts Ru/CoAl-LDH realize the effective coupling of visible-light water oxidation and low concentration CO_2 deep reduction, providing important theoretical guidance for the construction of essentially safe and low-energy consumptive CO_2 conversion system. It also provides a new idea for the resource utilization of CO_2 from coal flue gas.

Key words: low concentration CO_2 ; deep photoreduction; CoAl-LDH; Ru loading; water oxidation

0 引 言

燃煤发电仍是现阶段最主要且经济的发电方式之一^[1],但据国际气候科学机构统计,当前每年因化石燃料燃烧向大气排放的 CO_2 约为 30.4 亿 t,占 CO_2 年排放总量的 82%^[2],我国提出在 2030 年前实现“碳达峰”和 2060 年前实现“碳中和”的目标。碳捕集与封存技术被认为是实现 CO_2 减排的有效策略,如将 CO_2 注入难抽采煤层可提高瓦斯开采效率,是 CO_2 地质封存及其资源化利用的途径之一^[3]。同时,自然界中的绿色植物利用太阳能和光合作用可将 CO_2 和水转化为葡萄糖等碳水化合物,模拟自然界的光合作用,

以排放的 CO_2 为廉价碳源,在清洁太阳能的驱动下将其转化成甲酸、甲烷等高值燃料^[4],对减缓全球气候变化和能源短缺具有重要意义。

光催化 CO_2 转化具有反应条件温和、能耗低、清洁无污染等特性^[5],但 CO_2 具有热力学极其稳定的直链分子结构,且其 $\text{C}=\text{O}$ 键键能高达 750 kJ/mol^[6-7]。具有合适能带结构的光催化剂,如二氧化钛、氧化亚铜、氮化碳等虽可驱动二氧化碳 $\text{C}=\text{O}$ 键的活化与转化^[8-10],但仍存在 CO_2 转化效率较低、产物选择性不高等瓶颈问题,开发性能优异的光催化材料是提升 CO_2 转化性能的关键。另一方面,为实现 CO_2 深度光还原(如制取高能量密度的甲醇、甲烷等燃料),常需

外加大量的电子牺牲剂, 即便如此其多电子还原过程仍较难进行。通过 CO₂ 催化加氢虽可制得甲醇、甲烷等, 但需使用具有爆炸危险性的氢气作为还原剂^[11-12]。相对危险易爆的氢气, H₂O 是安全且廉价的绿色氢源, 以 H₂O 为电子给体和氢源的 CO₂ 光还原, 需首先进行 H₂O 的氧化分解 ($2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+_{\text{VB}} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$), 由此产生的质子 H⁺ 与 CO₂ 通过质子耦合的多电子还原反应可生成甲烷, 又被称为二氧化碳甲烷化技术^[13]。因此, 为实现以 H₂O 为氢源的 CO₂ 本质安全化催化转化, 构筑的光催化剂需同时具备优异的水氧化性能。

目前大多数 CO₂ 光还原体系均是在纯 CO₂ 气氛或者高压 CO₂ 条件下进行的^[14-15], 而非实际排放的工业烟气。实际工业生产排放的 CO₂ 浓度较低, 如燃煤电厂排放烟气中的 CO₂ 体积分数在 3%~15%^[16], 如此低的浓度使得 CO₂ 在常规催化剂表面的吸附、活化难以有效进行, 需对其进行提纯与浓缩, 但 CO₂ 提浓是一个高能耗过程, 且伴随大量新的碳排放^[17]。因此, 如能将燃煤电厂排放的低浓度 CO₂ 直接转化为高附加值产品对节能减排和“双碳”目标的实现具有重要意义。中山大学陈小明院士团队通过氢氧化钠溶液浸泡在钴基 MOFs 的金属位点引入羟基基团 (—OH), 实现了对 10% 低浓度 CO₂ 的高效转化^[18]。该研究发现引入的—OH 能与 CO₂ 分子形成氢键, 增强 CO₂ 吸附, 同时表面—OH 还可作为局部质子源促进 C=O 键活化, 两方面协同作用显著提升了低浓度 CO₂ 的光催化转化性能, 但基于 MOFs 的转化体系需同时使用光敏剂和电子牺牲剂, 体系组成较为复杂, 且 MOFs 基催化剂的稳定性较差。

近年来, 具有层状结构的双金属氢氧化物 (LDHs) 备受功能材料领域研究者的关注^[19-20]。LDHs 的双金属层板由金属氢氧化物组成, 因其表面富含—OH 致使 LDHs 具有较强的碱性, 这将有利于吸附排放烟气中的低浓度 CO₂; 同时, LDHs 主体层板的金属离子具有较强的可调变性, 可为 CO₂ 催化转化提供丰富的活性位点^[19]。双金属层板中含有钴、镍、铜等过渡金属离子的 LDHs 能作为可见光响应型催化剂, 尤其钴铝 LDH 具有优异的水氧化性能^[21-22], 水氧化产生的质子是 CO₂ 深度还原的前提^[23], 但单一 CoAl-LDH 的 CO₂ 光还原性能有限, 且其产物主要为 2 电子还原产物 CO^[22]。相对于生成 CO, 将 CO₂ 转化为 8 电子还原产物甲烷更为困难, 实现 CO₂ 到甲烷的深度光还原常需复合金属助催化剂^[24]。

基于此, 笔者采用共沉淀-水热法首先制备 CoAl-LDH 纳米片, 纳米片状结构不仅可通过减少电子扩散距离以增强光生电荷分离, 同时纳米片表面具

有丰富的吸附位点; 之后通过表面浸渍过程将钌纳米颗粒 (Ru NPs) 负载至 CoAl-LDH 表面构筑复合光催化剂 Ru/CoAl-LDH。采用多种分析测试技术对催化材料的结构组成、微观形貌、光响应性能等进行详细表征; 以 H₂O 为电子给体和氢源、10% CO₂/N₂ 混合气体为模拟烟道气中的低浓度 CO₂, 系统研究 Ru NPs 负载比例对 CO₂ 还原产物生成量及其选择性的影响规律; 同时, 利用光电化学表征与原位 XPS 测试探究 Ru 负载对提升 CoAl-LDH 可见光还原活性的作用机理。这可为构建本质安全且低能耗的低浓度 CO₂ 转化体系提供重要理论指导, 同时也为燃煤烟气 CO₂ 资源化利用、碳中和目标的实现提供新途径。

1 试 验

1.1 试剂和原料

六水合硝酸钴 (≥99.9%)、九水合硝酸铝 (≥99.0%)、氢氧化钠 (≥98.0%) 和无水碳酸钠 (≥99.5%) 购于上海阿拉丁生化科技有限公司; 无水硫酸钠 (≥99.0%)、亚硫酸钠 (≥98.0%) 和无水乙醇 (≥99.7%) 购于上海麦克林生化科技有限公司; 三氯化钌水合物 (≥99.9%) 购于北京百灵威科技有限公司; 10% H₂/Ar 购于河南源正科技发展有限公司; 所有试剂均为分析纯, 使用过程中未进行纯化处理, 实验用水为自制二次蒸馏水。

1.2 复合催化剂的制备

复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 的制备包括以下两步: 一是采用水热合成法制备 CoAl-LDH, 二是通过氢气还原法负载 Ru 纳米颗粒。

CoAl-LDH 的制备: 称取 0.87 g 的六水合硝酸钴和 0.56 g 的九水合硝酸铝并将其加至 30 mL 二次蒸馏水中, 室温磁力搅拌 20 min 使之完全溶解, 得到溶液 A; 称取 0.36 g 氢氧化钠和 0.08 g 无水碳酸钠, 室温搅拌下将其溶解于另一 30 mL 二次蒸馏水中, 得到溶液 B; 使用胶头滴管将溶液 A 逐滴加入至溶液 B 中, 所得混合溶液转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 110 °C 水热处理 9 h; 待反应釜冷却至室温, 经由离心分离收集固体样品, 并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 真空干燥后制得 CoAl-LDH。

Ru/CoAl-LDH 的制备: 称取 100 mg 上述制得的 CoAl-LDH 粉末, 将其超声分散于 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠稀溶液中; 磁力搅拌下, 将 4 mL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的三氯化钌溶液滴加至 LDH 悬浮液中, 室温下连续搅拌 12 h^[25]; 所得悬浮液经由离心分离出固体样品, 使用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次; 之后, 将该产物在真空烘箱中充分干燥后

转移至管式炉中,在 10% H₂/Ar 气氛下,以 2 °C/min 的升温速率加热至 100 °C,恒温 2 h,所得样品即为 Ru/CoAl-LDH;经由电感耦合等离子体质谱仪(ICP-OES)测定,该样品中 Ru 的质量分数为 1.1%,因此将其标记为 1.1% Ru/CoAl-LDH。改变三氯化钌溶液的添加量可调控 Ru 的负载比例,分别制得复合样品 0.5% Ru/CoAl-LDH、1.6% Ru/CoAl-LDH 和 2.0% Ru/CoAl-LDH。

1.3 催化剂表征

采用粉末 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)、电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 725 ICP-OES)和 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Escalab 250Xi)对制备的催化材料进行晶相结构和化学组成的测试表征;利用配置有能谱扫描附件的透射电

子显微镜(美国 FEI Tecnai G2 F20/F30)对催化材料的微观形貌和特征元素分布进行测试表征;利用紫外可见分光光度计(日本 Hitachi U4100)表征分析样品的光吸收性能;采用气体吸附仪(美国 Quantachrome Autosorb-IQ)分析样品的比表面积与孔径分布;利用电化学工作站(上海 CHI660E)和标准三电极体系测试样品的瞬态光电流响应谱和 EIS 交流阻抗谱,工作电极的制备参照笔者文献^[26],测试过程采用硫酸钠(0.1 mol/L)与亚硫酸钠(0.1 mol/L)混合液作为电解质溶液。

1.4 光催化还原 CO₂ 性能测试

光催化 CO₂ 还原试验在定制的带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜(150 mL)中进行,反应釜顶部配有石英玻璃窗口,试验系统示意如图 1 所示。

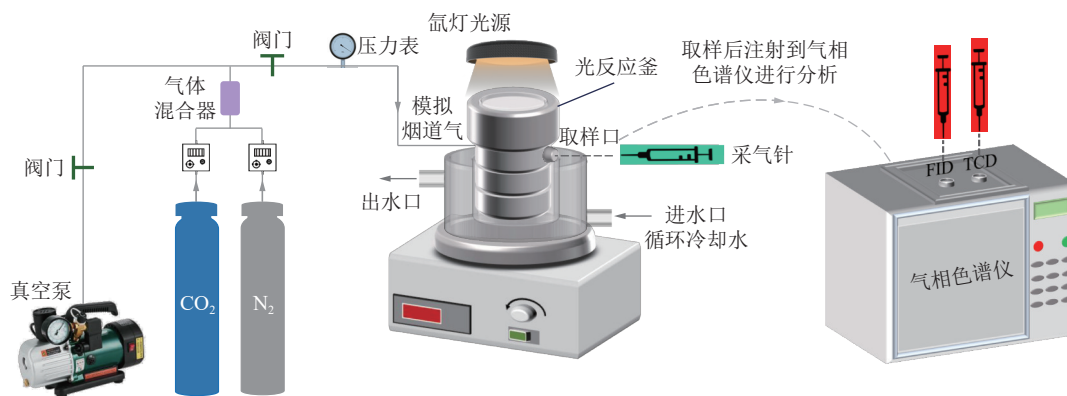


图 1 光催化还原低浓度 CO₂ 试验系统示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental system for photocatalytic reduction of low concentration CO₂

依次将 25 mL 二次蒸馏水和 25 mg 催化剂加入反应釜中,磁力搅拌 10 min 使其分散均匀。密闭反应釜后,利用真空泵对反应釜进行排空处理,之后使用模拟烟道气(CO₂/N₂混合气体, v/v = 10 : 90)进行吹扫,经过 3 次循环以除去反应釜中及溶解在水里的空气,继续通入 CO₂/N₂混合气体使釜内压力达到 1.3×10⁵ Pa。以一台配有 420 nm 截止滤光片的 300 W 汞灯用作可见光光源,打开垂直固定在反应釜正上方的汞灯开启 CO₂ 可见光还原试验,试验过程使用循环冷却水装置控制反应温度为 (25±1)°C。每隔一定时间,使用气相色谱(美国热电 Trace 1310)自带的微量进样器抽取 1.0 mL 反应气体,注入气谱仪进行分析测定;含碳产物如 CO、CH₄ 等使用 FID 测定, H₂、O₂ 等使用 TCD 测定,根据气谱图保留时间对产物进行定性分析,使用标准气体对各种产物进行定量分析。深度还原产物甲烷的选择性可用下式进行计算,此处是按照不同还原产物生成需要得到的电子数目进行计算的(1 mol 的 CO₂ 还原生成等量的 CO 或 CH₄ 分

别需要 2 mol 和 8 mol 电子)^[14]:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{8R(\text{CH}_4)}{2R(\text{H}_2) + 2R(\text{CO}) + 8R(\text{CH}_4)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R(\text{CH}_4)$ 、 $R(\text{CO})$ 、 $R(\text{H}_2)$ 分别为可见光照射下各种还原产物的生成速率, $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

2 试验结果与分析

2.1 材料表征

图 2a 为单一 CoAl-LDH 和 Ru/CoAl-LDH 复合样品的 XRD 谱图, CoAl-LDH 呈现出与水滑石层状结构(JCPDS 38-0487)相一致的特征衍射峰^[27]。其中, 2 θ 位于 11.7°、23.6°、34.6°、39.2°、60.2°和 61.7°处的特征峰分别归属于 CoAl-LDH 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(110) 和 (113) 晶面衍射^[27-28]。与单一 CoAl-LDH 相比,复合样品 Ru/CoAl-LDH 的衍射峰并无明显变化,表明 Ru 物种的引入未影响其晶相结构。此外,与 CoAl-LDH 相比,复合材料 Ru/CoAl-LDH 位于 11.7°与 23.6°处的主要衍射峰无明显偏移,表明

Ru 物种未进入 CoAl-LDH 晶格, 而是分散于其表面。Ru/CoAl-LDH 的 XRD 谱图中未检测到与 Ru 相关的特征峰, 主要应归因于复合材料中 Ru 物种的含量相对较低所致。

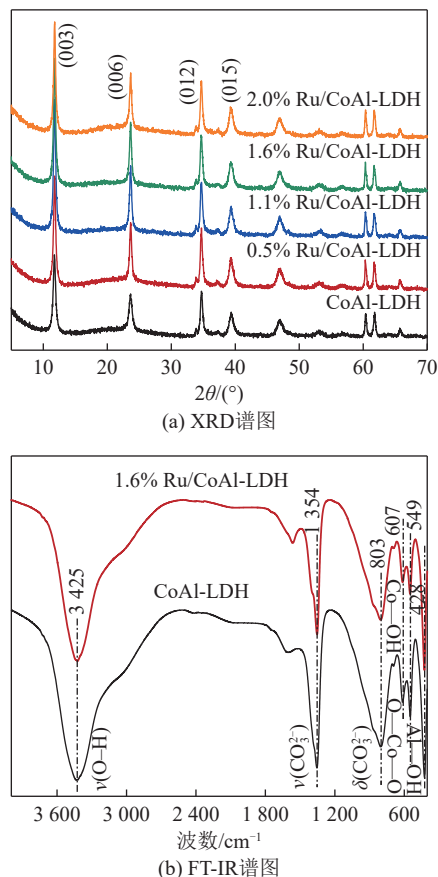


图2 不同样品的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图

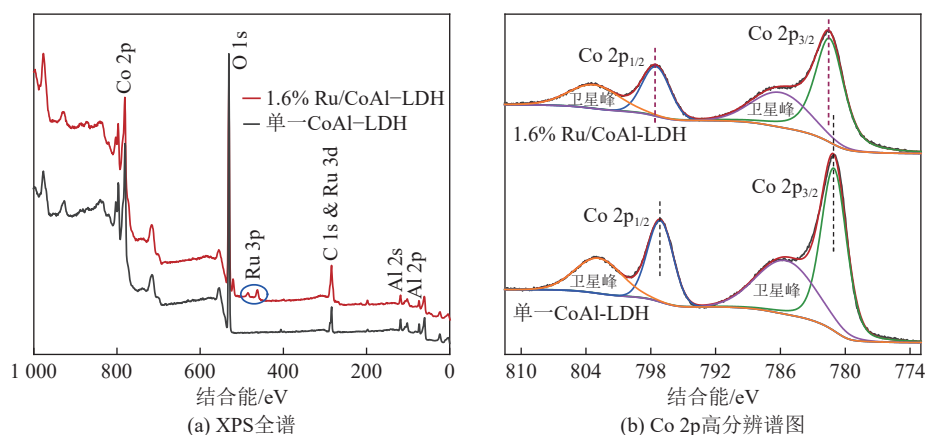
Fig.2 XRD and FT-IR spectra of different samples

图 2b 为 CoAl-LDH 和 1.6% Ru/CoAl-LDH 样品的傅里叶变换红外光谱图, 位于 3 425 cm⁻¹ 附近的宽峰对应于缔合羟基的伸缩振动。1 354 cm⁻¹ 和 803 cm⁻¹ 处的吸收带归属于碳酸根 (CO₃²⁻) 的不对称伸缩振动与面外变形振动, 表明所制备的材料是由 CO₃²⁻ 插层的 LDH。对于低频区域, 出现在 607、549 和 428 cm⁻¹

处的吸收带分别对应 Co—OH、O—Co—O 与 Al—OH 的晶格振动^[29]。复合样品 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有与单一 CoAl-LDH 相同的红外特征峰, 未出现与 Ru 物种有关的吸收带, 这与 XRD 结果相一致。

采用 XPS 测定分析了单一 CoAl-LDH 和 1.6% Ru/CoAl-LDH 的表面元素组成及电子相互作用, 由图 3a 所示的 XPS 全谱可知, 复合催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 主要含有 Co、Al、O、C 和 Ru 五种元素。图 3b 为 Co 2p 的高分辨 XPS 谱图, 对于单一 CoAl-LDH, 分峰拟合后结合能为 781.1 eV 和 797.2 eV 的 2 个主峰分别归属于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道, 另外出现在 785.9 eV 和 803.0 eV 处的特征峰应归属于 +2 价钴离子的卫星峰^[30-32]。与单一 CoAl-LDH 相比, 复合样品 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 Co 2p 峰位置向高结合能方向移动了约 0.4 eV。图 3c 为 Al 2p 的高分辨 XPS 谱图, 出现在 74.3 eV 处的特征峰归属于 CoAl-LDH 结构中的 +3 价 Al^[31-32], 与 CoAl-LDH 相比, 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 Al 2p 峰位置也往高结合能方向发生了偏移, 表明复合样品中 Co、Al 电子云密度有所降低, Co、Al 电子云密度的变化表明 CoAl-LDH 与助催化剂 Ru 之间存在较强的电子耦合作用, 更倾向于发生 CoAl-LDH 表面电子至 Ru 物种的迁移^[33-34]。图 3d 为复合样品 1.6% Ru/CoAl-LDH 中 Ru 3p 的高分辨 XPS 谱图, 其中位于 462.9 eV 和 485.3 eV 处的能谱峰分别对应于 Ru 3p_{3/2} 与 Ru 3p_{1/2} 的特征结合能^[35], 与金属 Ru 的特征能谱峰相比, 复合材料 Ru 3p 的谱峰位置往高结合能方向略有偏移, 这可能是由于负载的 Ru 颗粒存在轻微表面氧化所致^[36]。

通过透射电镜 (TEM) 观察分析了复合材料 Ru/CoAl-LDH 的形貌和微观结构, 如图 4 所示。由图 4a 可知通过共沉淀-水热合成法制得的 CoAl-LDH 呈纳米片状形貌, 这与尿素回流法制备的微米级 CoAl-LDH 明显不同^[37-38]。图 4b 为复合样品 1.6%



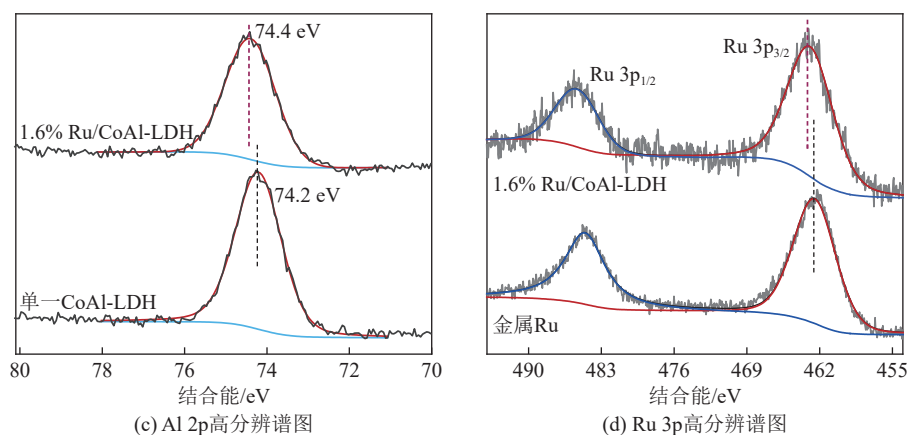


图 3 单一 CoAl-LDH 和 1.6% Ru/CoAl-LDH 样品的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of single CoAl-LDH and 1.6% Ru/CoAl-LDH samples

Ru/CoAl-LDH 的 TEM 图像,引入改性组分 Ru 未改变 CoAl-LDH 的片状形貌,但在 LDH 表面观察到大量黑色颗粒,由粒径分布插图可知其平均粒径约为 3 nm,这归属于负载的 Ru 纳米颗粒。在高分辨 TEM 图像 (HRTEM) 中,观察到的 d 间距为 0.26 nm 的晶格条纹对应于 CoAl-LDH 的 (012) 晶面^[29,33],同时在

图 4c 中还可观察到 d 间距为 0.21 nm 的晶格条纹,对应于 Ru 颗粒的 (101) 晶面^[35]。图 5 为复合材料 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 HAADF-STEM 图像与相应的元素 mapping 测试结果,由该图可知 Ru 颗粒均匀分布于 CoAl-LDH 表面,进一步表明 Ru/CoAl-LDH 复合结构的成功构筑。

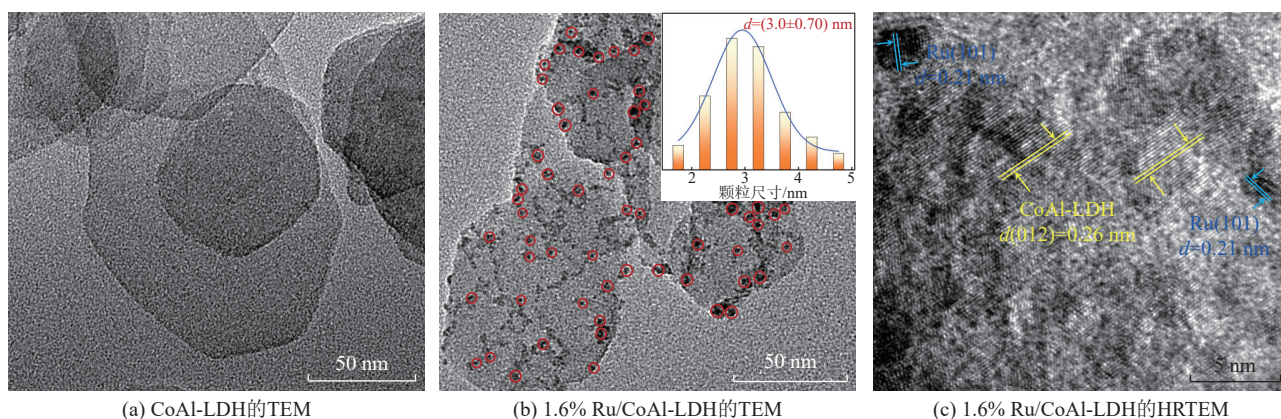


图 4 CoAl-LDH 与 1.6% Ru/CoAl-LDH 样品的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of CoAl-LDH and 1.6% Ru/CoAl-LDH samples

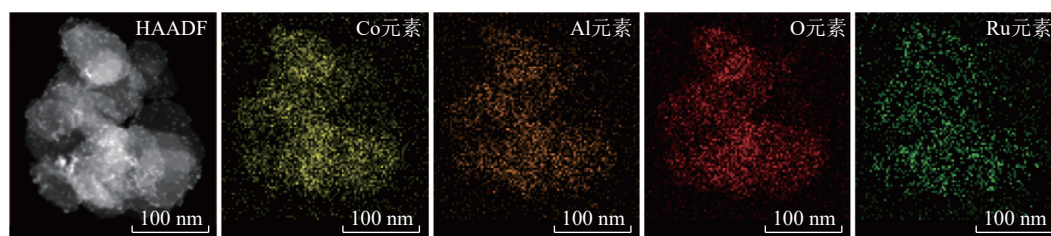


图 5 复合催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 EDS 元素 mapping 谱图

Fig.5 EDS elemental mapping spectra of 1.6% Ru/CoAl-LDH composite photocatalyst

图 6a 为 CoAl-LDH 与 1.6% Ru/CoAl-LDH 样品的紫外-可见吸收光谱,由该图可看出单一 CoAl-LDH 具有显著的紫外吸收,尽管其在以 560 nm 为中心的可见光区域存在宽吸收带(源于 CoAl-LDH 层内八面体 Co^{2+} 的 d-d 跃迁^[33]),但单一 CoAl-LDH 的可

见光吸收强度仍较低。图 6a 中的插图为不同 Ru 负载比例复合样品的光学照片,随着 Ru 负载比例的增加,光催化剂的颜色由 CoAl-LDH 的粉红色渐变为黑蓝色。其中的复合样品 1.6% Ru/CoAl-LDH 呈现灰黑色,在整个可见光范围均具有显著光吸收,这有助

于提升 CO₂ 的可见光催化转化性能。根据 Tauc 方程: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 a 为吸收系数、 $h\nu$ 为光子能量、 E_g 为禁带宽度、 A 为常数, 间接带隙半导体 CoAl-LDH 的 n 为 4, 由图 6b 可知, 单一 CoAl-LDH 的带隙能为 2.67 eV。进一步, 利用莫特-肖特基曲线测定了 CoAl-LDH 的平带电势 (E_{fb}), 由图 6c 可知, CoAl-LDH 的 E_{fb} 为 +0.98 V vs. Ag/AgCl, 相当于 +1.20 V vs. NHE。对于 p 型半导体, 价带电势 E_{VB} 通常比其 E_{fb} 正约

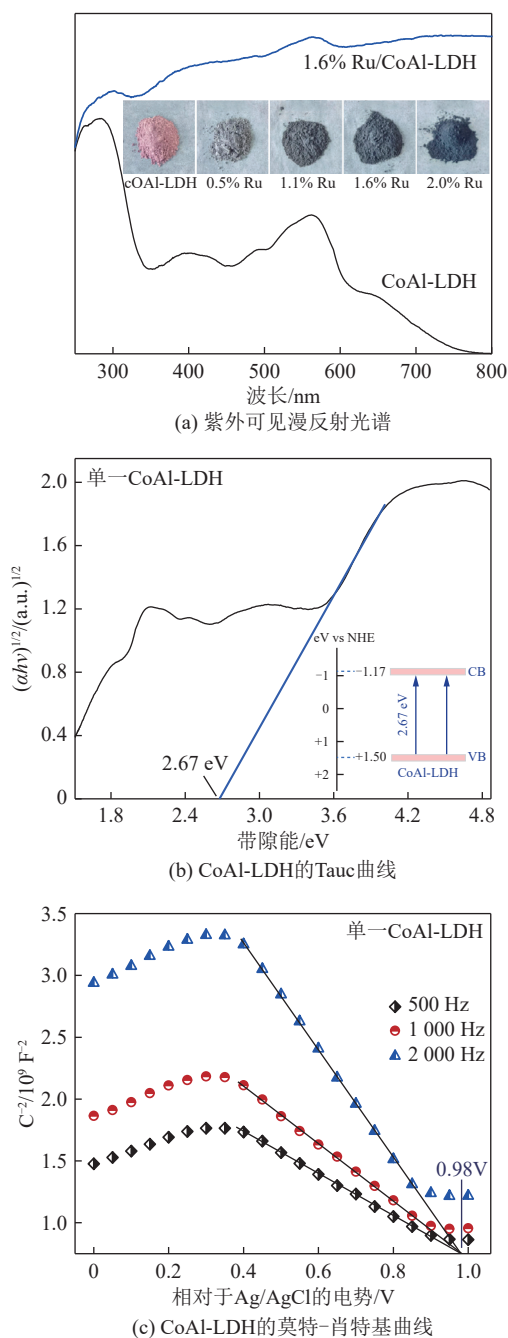


图6 CoAl-LDH 与 1.6% Ru/CoAl-LDH 的紫外可见吸收光谱、CoAl-LDH 的 Tauc 曲线和莫特-肖特基曲线

Fig.6 UV-visible absorption spectra of CoAl-LDH and 1.6% Ru/CoAl-LDH, Tauc curve and Mott-Schottky curve of CoAl-LDH

0.3 V [27], 故 CoAl-LDH 的 E_{VB} 为 +1.50 eV, 根据带隙能 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$, 可得出 CoAl-LDH 的导带电势 E_{CB} 为 -1.17 eV, 其能带结构如图 6b 的插图所示。

2.2 可见光还原 CO₂ 性能

以 10% CO₂/N₂ 混合气体为模拟烟道气, 在无任何外加电子牺牲剂的条件下测试了催化剂 Ru/CoAl-LDH 对低浓度 CO₂ 的可见光还原性能。在整个光还原过程中, CH₄ 和 CO 是可检测到的主要含碳产物, 同时存在竞争性析氢反应。图 7a 为不同 Ru/CoAl-LDH 光还原低浓度 CO₂ 的产物数据, 在无光照或无催化剂的条件下均没有产物生成, 单一 CoAl-LDH 可见光照射 3 h 后, 仅检测到 43.7 $\mu\text{mol/g}$ 的 CH₄ 和 364.9 $\mu\text{mol/g}$ 的 CO。由图 7a 可知, Ru 负载可有效提升 CoAl-LDH 的 CO₂ 光还原性能, 含碳产物 CH₄ 和 CO 的生成量均与 Ru 负载量密切相关, 尤其是深度还原产物 CH₄。此外, H₂ 产生量随 Ru 负载量的增加呈下降趋势, 因 CoAl-LDH 的导带主要由 Co 3d 轨道组成, 当 CoAl-LDH 被可见光激发后, 其导带处的 Co²⁺ 被光电子还原为 Co⁺, 原位产生的 Co⁺ 主要将 CO₂、

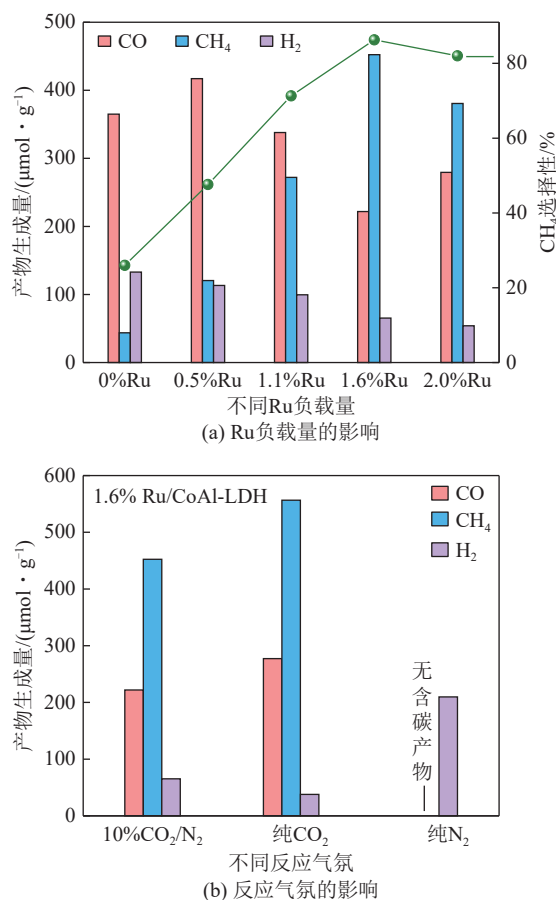


图7 复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 可见光还原 CO₂ 反应 3 h 后的产物生成量及 CH₄ 选择性

Fig.7 Products amount of visible-light CO₂ reduction for 3 h over composite photocatalysts Ru/CoAl-LDH and CH₄ selectivity

H₂O 还原为 CO 和 H₂^[39]。当以 Ru/CoAl-LDH 为光催化剂时, CoAl-LDH 的导带光电子迁移至 Ru 颗粒表面, Ru 作为活性位点更易于发生多电子还原反应, 生成深度还原产物 CH₄^[40-41]。

光还原 CO₂ 制甲烷涉及多质子耦合的 8 电子转移过程, 通常 CO₂ 甲烷化反应较难进行, 故本论文重点关注还原产物 CH₄ 的生成。在逐渐增大 Ru 负载比例的过程中, CH₄ 产生量与 Ru 颗粒负载量呈正相关, 复合催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有最高的 CH₄ 产生量 452.4 μmol/g, 基于生成不同还原产物所需电子数目计算出的 CH₄ 选择性可达 86.3%, 分别是单一 CoAl-LDH 的 10.4 倍和 3.3 倍; 但进一步增加 Ru 负载量, CH₄ 产生量及其选择性反而有所下降, 这主要归因于过量的 Ru 颗粒会阻挡入射光、削弱 CoAl-LDH 的光吸收, 一定程度上减少光空穴与光电子的产生量, 进而不利于水氧化反应的有效进行 ($4h^+ + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$), 因缺乏足够的质子导致深度还原产物 CH₄ 的产生量及选择性有所降低^[33-34,42]。因此, 适量的 Ru 负载对提升 CH₄ 产生量及其选择性起着关键作用, 现有实验条件下, 1.6% Ru/CoAl-LDH 光还原 CO₂ 的甲烷产生速率及其选择性最为优异, 故以此开展后续的实验与机理研究。

以性能最优的 1.6% Ru/CoAl-LDH 为可见光催化剂, 考察了在纯 CO₂ 气氛下的还原产物生成量, 结果如图 7b 所示, 相同条件下含碳产物 CH₄ 和 CO 的产生量分别为 556.5 和 277.3 μmol/g, 相比低浓度 CO₂ (10% CO₂/N₂), 纯 CO₂ 体系的还原产物生成量仅提高约 23%; 同时, H₂ 产生量降低至 37.9 μmol/g, 这使得深度还原产物 CH₄ 的选择性略有提升 (87.6%)。此外, 以超纯 N₂ (99.99%) 代替低浓度 CO₂ 作为反应原料气, 相同光照条件下只能检测到 H₂, 无 CO 或 CH₄ 等含碳产物生成, 表明含碳产物确实来自光催化 CO₂ 转化, 而非其他途径。

水氧化领域的研究结果表明 CoAl-LDH 能有效驱动水的光氧化反应^[43], 清洁且廉价的 H₂O 分子不仅可作为 CO₂ 转化的电子给体, 水氧化产生的质子同时为 CO₂ 还原提供原位氢源, 而传统热催化领域的 CO₂ 加氢反应需要使用具有爆炸危险性的氢气^[35], 以 H₂O 分子作为 CO₂ 光催化转化的电子给体和质子源属于本质安全且低能耗的化工过程。为全面深入研究 CO₂ 光催化转化过程, 除了关注含碳还原产物, 同时也需考察与之耦合的氧化过程及氧化产物的生成。图 8 显示了不同 Ru/CoAl-LDH 催化体系的水氧化产物——氧气 (O₂) 的生成量, 可见光照射 3 h, 单一 CoAl-

LDH 的 O₂ 产生量仅为 320.3 μmol/g, 相同条件下 Ru/CoAl-LDH 复合催化剂显示出更高的 O₂ 产生量, 且其随 Ru 负载量的变化趋势与 CH₄ 产生量及其选择性相一致。H₂O 经由 4 电子转移过程被氧化产生 O₂, 根据 O₂ 产生量可得出水氧化过程提供的电子数量; CO₂ 还原产生 CO 和 CH₄ 分别经由 2 电子和 8 电子转移过程, H₂O 分解析 H₂ 反应为 2 电子转移过程, 由图 7 的还原产物生成量可得出 CO₂ 还原过程需消耗的电子数量。通过对比, 发现水氧化提供的电子数量与还原产物生成消耗的电子数量基本相当, 表明 H₂O 分子是 CO₂ 光催化转化的唯一电子供体, 即以 Ru/CoAl-LDH 为可见光催化剂, 实现了基于水氧化的 CO₂ 深度光还原, 无需外加其他牺牲剂或使用危险易爆的氢气。

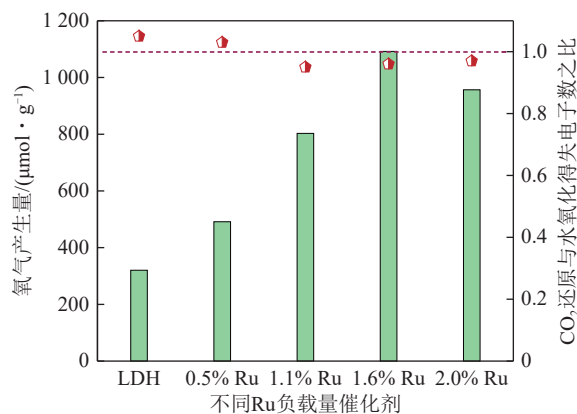


图 8 水氧化产物氧气的产生及 CO₂ 还原与水氧化得失电子数量之比

Fig.8 Amount of O₂ produced by H₂O oxidation and the ratio of gained and lost electrons number for CO₂ reduction and H₂O oxidation respectively

催化剂的稳定性对其实际应用至关重要, 1.6% Ru/CoAl-LDH 在可见光持续照射 24 h 过程中的含碳产物 CH₄ 和 CO 生成量如图 9a 所示, 表明所制复合催化剂具有优异的长期催化稳定性。同时, 对长时间实验后的 1.6% Ru/CoAl-LDH 进行了结构表征, 结果如图 9b 所示, 表明 CO₂ 可见光还原实验前后催化剂的晶相组成与微观形貌均无明显变化。此外, 利用 ICP-OES 对使用后的 1.6% Ru/CoAl-LDH 进行了 Ru 含量测定, 光还原实验后该催化剂的 Ru 含量为 1.49%, 略低于使用前的 1.57%, 表明 CO₂ 光还原过程中复合催化剂表面的 Ru 颗粒无明显溶浸, 进一步证明了 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有良好的结构稳定性。此外, 1.6% Ru/CoAl-LDH 的含碳产物生成速率及甲烷选择性明显优于类似试验条件下多数已报道的光催化剂 (表 1)。

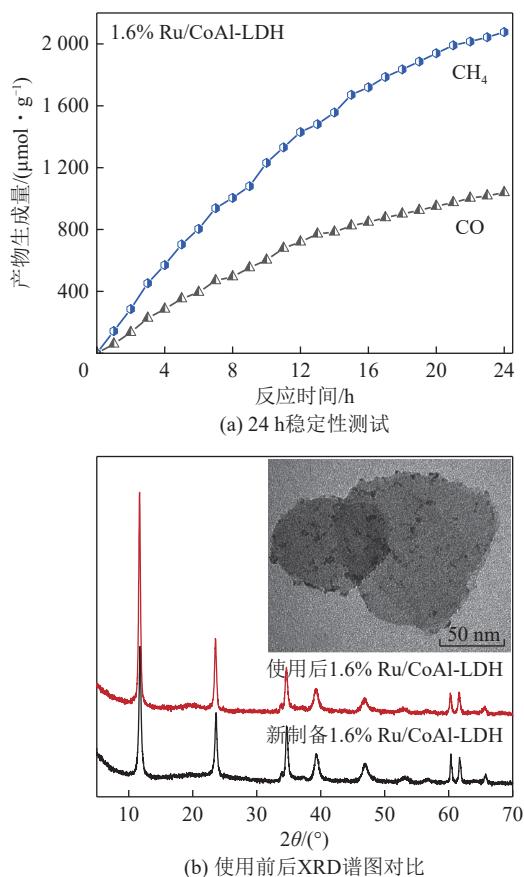


图9 催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 的稳定性试验

Fig.9 Stability experiment of 1.6% Ru/CoAl-LDH photocatalyst

2.3 还原性能增强机理

CO₂ 吸附通常被认为是其光催化还原的关键先决步骤^[48], 图 10a 显示了 CoAl-LDH、1.6% Ru/CoAl-LDH 和 Co₃O₄/Al₂O₃ 在室温下的 CO₂ 吸附曲线, Co₃O₄/Al₂O₃ 是 CoAl-LDH 在 500 °C 煅烧 2 h 所得样品。图 10b 为 Co₃O₄/Al₂O₃ 的 XRD 谱图, 出现在 $2\theta=31.3^\circ$ 、 36.9° 、 45.0° 、 59.4° 和 65.3° 处的特征峰对应于尖晶石 Co₃O₄ (PDF No. 43-1 003), 该 XRD 谱图中未检测到 Al₂O₃ 的特征峰, 这主要归因于其中的 Al₂O₃

相呈无定形态, 与新近文献报道的结果相类似^[49-50]。图 10b 的插图为 Co₃O₄/Al₂O₃ 的 TEM 图像, 表明 500 °C 煅烧虽可使具有双金属氢氧化层的 CoAl-LDH 转变为复合氧化物 Co₃O₄/Al₂O₃^[49-50], 但未明显改变其纳米片状形貌。图 10c 与 10d 显示了上述 3 种样品的低温 N₂ 吸脱附测试数据, 富含表面羟基的 CoAl-LDH 与复合氧化物 Co₃O₄/Al₂O₃ 具有相近的 BET 比表面积和孔结构分布。由图 10a 可知, CoAl-LDH 在相对压强 $P/P_0=0.995$ 时的 CO₂ 吸附量为 $7.03 \text{ cm}^3/\text{g}$, 明显高于 Co₃O₄/Al₂O₃ 的 $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。在 BET 比表面积相近的情况下, CoAl-LDH 对 CO₂ 具有显著增强的吸附能力, 主要归因于 CoAl-LDH 表面丰富的 -OH 基团对 CO₂ 具有较强的亲和力^[45], CoAl-LDH 的这一特性为低浓度 CO₂ 的吸附与活化提供了有效保障。此外, 相对 CoAl-LDH, 复合材料 1.6% Ru/CoAl-LDH 的常压 CO₂ 吸附量仅略有降低 ($6.22 \text{ cm}^3/\text{g}$)。

为揭示 1.6% Ru/CoAl-LDH 样品 CO₂ 吸附量下降的主要原因, 通过分析 CoAl-LDH 与 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图, 研究了 Ru 负载对 CoAl-LDH 表面 -OH 的影响, 结果如图 11 所示。对于单一 CoAl-LDH, 结合能为 530.2、531.7、533.5 eV 的拟合峰分别对应晶格氧 (Co/Al-O)、表面羟基 (-OH) 和吸附水的 O 1s 轨道^[29,33], 根据各拟合峰面积可计算出 CoAl-LDH 和 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 -OH 占比分别为 89.6% 和 86.2%, 表明 Ru 负载仅导致 CoAl-LDH 表面 -OH 比例略有减少, 这可能是 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 CO₂ 吸附量有所下降的主要原因。与 CoAl-LDH 相比, 1.6% Ru/CoAl-LDH 的表面 -OH 和 CO₂ 吸附量仅略有降低, 但其 CH₄ 产生量及其选择性显著优于 CoAl-LDH (图 7a), 表明负载的 Ru 颗粒对 CO₂ 活化转化尤其是深度还原产物甲烷的生成起到了至关重要的作用。

表 1 以水为电子给体和氢源的 CO₂ 光还原性能比较Table 1 Performance comparison of CO₂ photoreduction using H₂O as reductant

催化剂	光源照射 条件(氙灯)/W	催化剂 用量/mg	反应温度/K	反应压力/ 10 ⁵ Pa	含碳产物生成 速率/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	甲烷选择 性/%	文献
g-CNR/CoAlLa-LDH	350	100	298	0.2	CO: 44.5; CH ₄ : 36.6	73.5	[44]
Ag/TiO ₂ -GDL	300	10	293	2.5	CO: 204.5; CH ₄ : 99.4	61.7	[14]
Cs ₂ AgBiBr ₆ /TiO ₂	450	5	298	1.0	CO: 5.7; CH ₄ : 8.5	82.1	[45]
0.3% Mo-TiO ₂	300	15	303	1.0	CO: 8.2; CH ₄ : 9.8	77.6	[8]
NiO/g-C ₃ N ₄ /rGO	300	20	293	1.0	CO: 22.9; CH ₄ : 5.3	43.2	[46]
Bi ₂ WO ₆ /InVO ₄	300	100	298	1.0	CO: 18.0; CH ₄ : 1.1	19.6	[47]
1.6% Ru/CoAl-LDH	300	25	298	1.3	CO: 93.1; CH ₄ : 150.8	86.3	本文

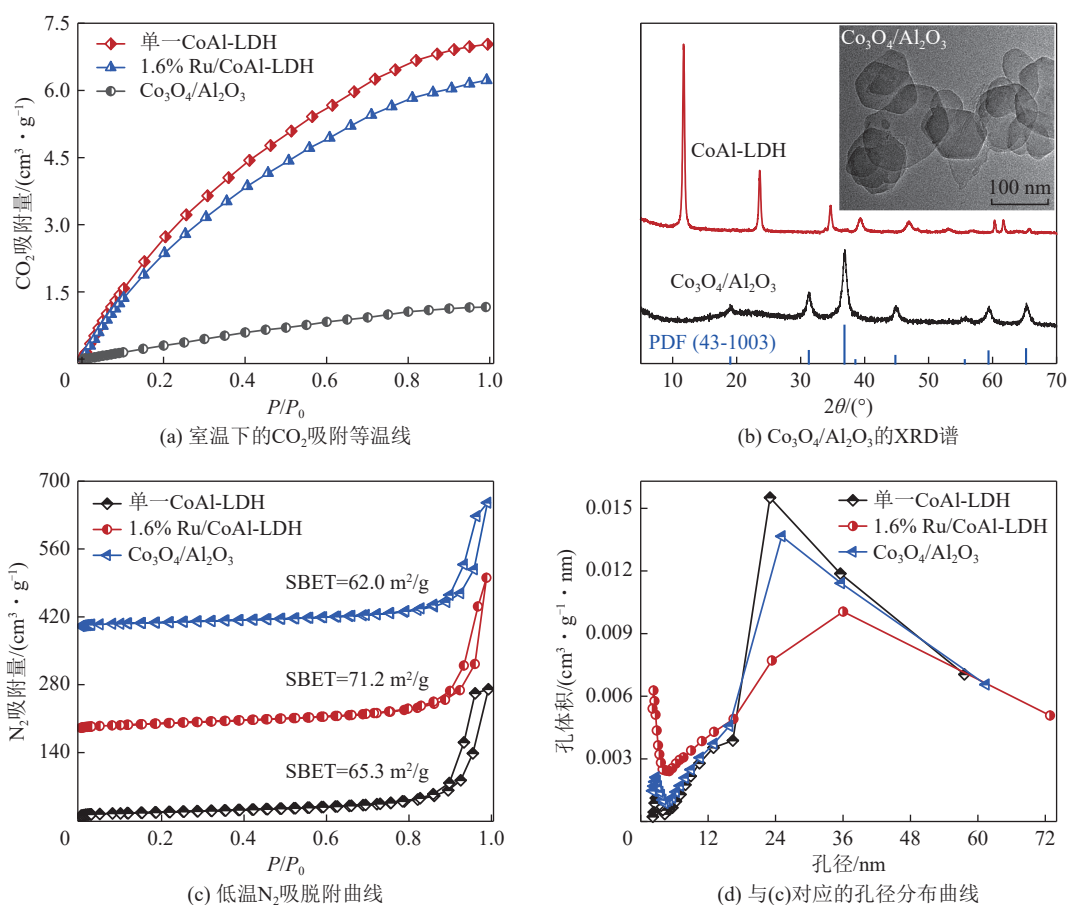
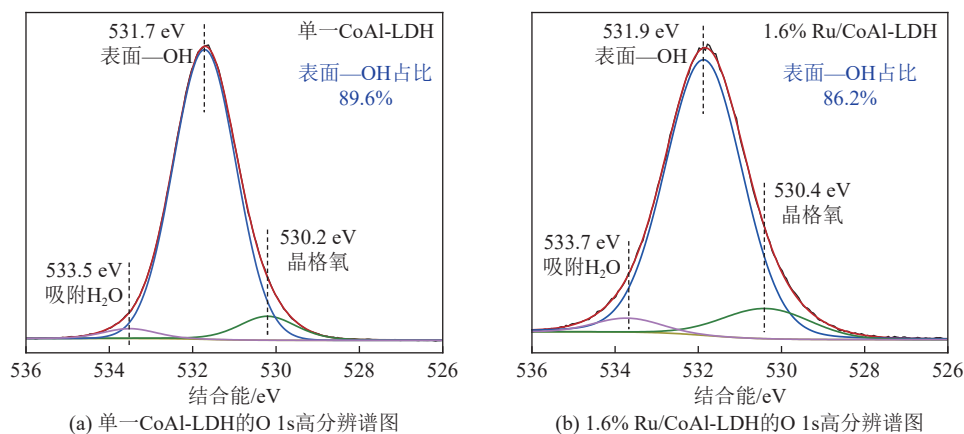
图 10 3 种材料的 CO₂ 吸附等温线、低温 N₂ 吸脱附曲线及其孔径分布曲线Fig.10 CO₂ adsorption isotherm, low temperature N₂ adsorption-desorption and pore size distribution curve of different materials

图 11 单一-CoAl-LDH 与 1.6% Ru/CoAl-LDH 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图

Fig.11 High-resolution XPS spectra of O 1s for bare CoAl-LDH and 1.6% Ru/CoAl-LDH

为探究 Ru 负载对增强 CO₂ 光还原性能的微观机理,测定了 CoAl-LDH 和 1.6% Ru/CoAl-LDH 的瞬态光电流响应谱。通常,瞬态光电流密度与光生电子-空穴对的分离效率呈正相关,有效的电荷分离利于光催化性能的提升^[26,51]。由图 12a 可知,1.6% Ru/CoAl-LDH 的光电流密度约为单一 CoAl-LDH 的 2.6 倍,但过量的 Ru 负载导致 2.0% Ru/CoAl-LDH 的光电流密度又有所降低,表明适量的 Ru 负载有助于

增强光电子与光空穴的分离效率,这与图 7a 的 CO₂ 还原性能相一致。进一步,通过电化学阻抗谱(EIS)对比研究了不同催化剂的电荷迁移效率,如图 12b 所示,3 种材料的相对圆弧半径依次为 CoAl-LDH > 2.0% Ru/CoAl-LDH > 1.6% Ru/CoAl-LDH,表明 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有更高的界面电荷迁移效率^[51],这与图 12a 的光电流测试结果相一致,均表明负载适量 Ru 有助于增强光生电荷的分离和迁移效率,进而促进

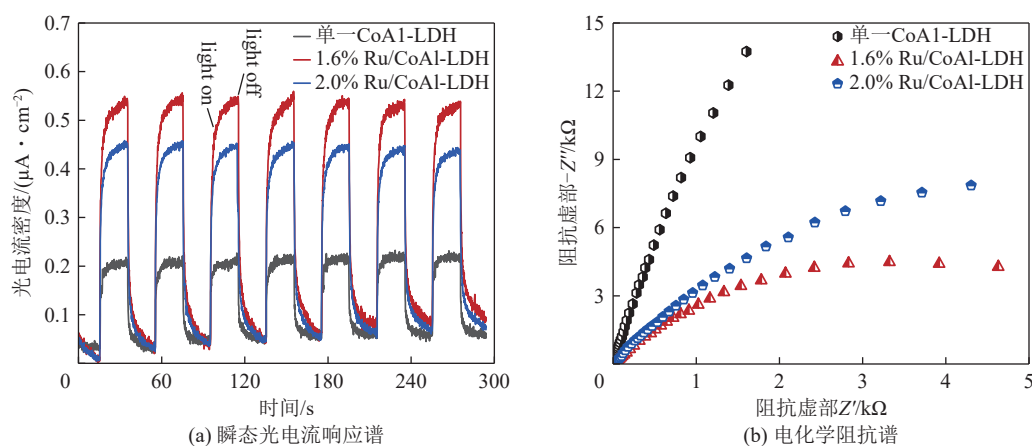


图 12 CoAl-LDH、1.6% Ru/CoAl-LDH 与 2.0% Ru/CoAl-LDH 的光电性能

Fig.12 Photoelectric performance of CoAl-LDH、1.6% Ru/CoAl-LDH 与 2.0% Ru/CoAl-LDH

光电子的产生并提升 CO₂ 还原性能。

对于复合光催化剂的设计合成,引入的改性组分通常作为光电子或光空穴受体,发生在改性元素上的电荷转移会改变其 XPS 谱峰的结合能^[42],因此,借助原位光照 XPS 技术可深入探究复合催化剂的光生电荷迁移路径。图 13a 显示了 1.6% Ru/CoAl-LDH 在有无氙灯照射时的 Ru 3p 高分辨 XPS 谱,相比于无光照条件,氙灯照射下的 Ru 3p_{3/2} 和 Ru 3p_{1/2} 均移向较低结合能方向,表明光电子由 CoAl-LDH 的导带迁移

至负载的纳米级 Ru 颗粒。图 13b 是通过 DFT 计算得出的 CoAl-LDH 的态密度图,从图 13b 可知 CoAl-LDH 的价带由 O 2p 和 Co 3d 轨道组成,而其导带主要由 Co 3d 轨道组成,这与有关文献报道的结果相一致^[29]。由图 13c 可知, O 1s 谱峰移向较高结合能方向,进一步证实了光照射过程的电子迁移路径。在氙灯照射下, CoAl-LDH 吸收光能被激发,其价带电子首先跃迁至 CoAl-LDH 导带,之后转移到负载的 Ru 物种,在 CoAl-LDH 的价带处留下光空穴,使得 O 1s 谱

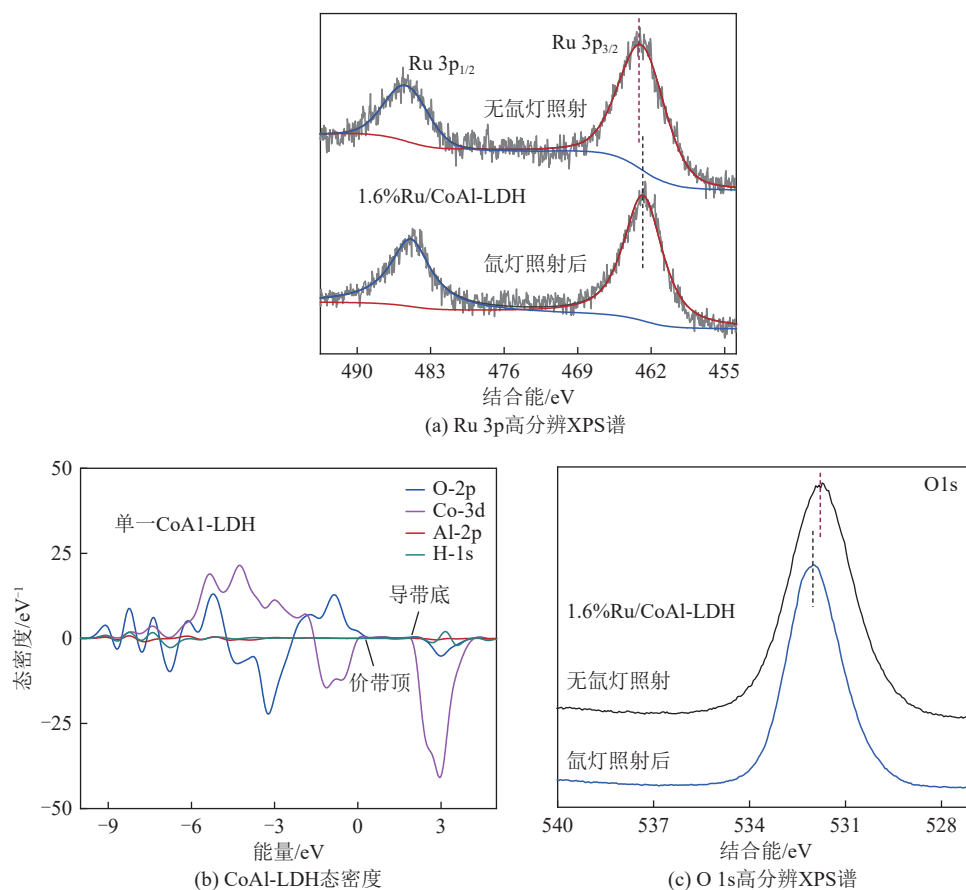


图 13 复合催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 在有无光照条件下的 Ru 3p 和 O 1s 高分辨 XPS 图谱

Fig.13 High-resolution Ru 3p and O 1s XPS spectra of 1.6% Ru/CoAl-LDH in the dark and under xenon lamp irradiation

峰呈现出更高的结合能。结合图 12 的光电化学表征结果,负载的 Ru 物种在增强光生电荷分离与迁移的同时,还作为光电子受体和 CO₂ 还原活性位点,促进质子耦合的多电子 CO₂ 还原反应的发生。

基于以上实验结果,提出如图 14 所示的 CO₂ 深度光还原性能增强机理。首先,CoAl-LDH 表面富含—OH 基团,对 CO₂ 分子具有较高的吸附性能(图 10),有助于 Ru/CoAl-LDH 对低浓度 CO₂ 的吸附与活化;其次,CoAl-LDH 吸收可见光,其价带电子被激发到 CoAl-LDH 导带,之后光生电子迁移至负载的 Ru 颗粒表面,同时在 CoAl-LDH 价带处留下光空穴(式(2)),这一电子迁移路径已由图 13 所示的原位 XPS 测试结果所证实;再者,因 CoAl-LDH 具有优异的水氧化性能,其价带光空穴能驱动析氧反应的有效进行

(图 8),为 CO₂ 深度光还原提供质子(式(3)),即原位氢源;更重要的是,被活化的 CO₂ 在其邻近的 Ru 位点发生质子耦合的多电子还原反应,产生深度还原产物甲烷(式(6))。因此,CoAl-LDH 和助催化剂 Ru 的协同作用是驱动低浓度 CO₂ 发生深度光还原及其转化性能得以提升的主要原因。

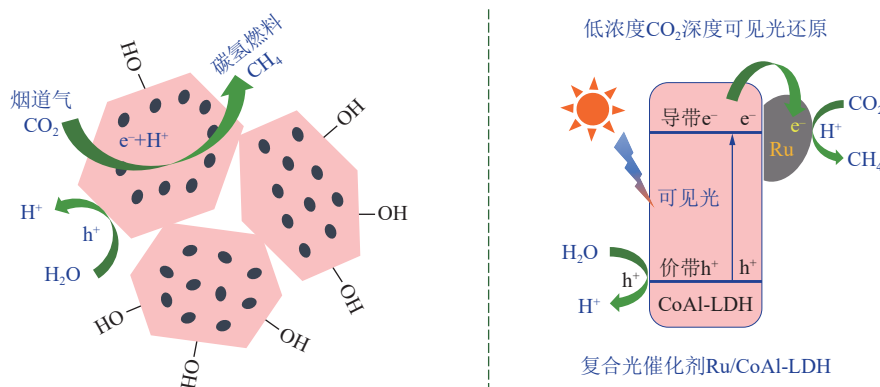
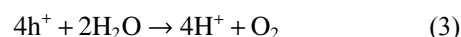
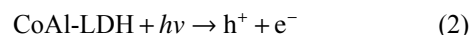


图 14 可见光催化剂 Ru/CoAl-LDH 深度光还原低浓度 CO₂ 反应机理示意

Fig.14 Reaction mechanism diagram of deep photoreduction of low concentration CO₂ with visible-light catalyst Ru/CoAl-LDH

3 结 论

1) 采用共沉淀-水热合成法首先制得 CoAl-LDH 纳米片,通过表面浸渍并结合氢气热处理成功构筑 Ru/CoAl-LDH 纳米复合材料,光催化实验结果表明 Ru/CoAl-LDH 对模拟烟气低浓度 CO₂ 具有优异的深度光还原性能。

2) 复合催化剂 1.6% Ru/CoAl-LDH 具有最优的低浓度 CO₂ 深度光还原性能,可见光照射 3 h 后的甲烷产生量及选择性高达 452.4 μmol/g 和 86.3%,分别是单一 CoAl-LDH 的 10.4 和 3.3 倍。

3) CoAl-LDH 表面富含—OH 基团,利于复合催化剂对低浓度 CO₂ 的选择性吸附,CoAl-LDH 优异的水氧化性能为 CO₂ 深度光还原提供充足的原位氢源。负载的助催化剂 Ru 作为光电子受体,显著增强光生电荷的分离与迁移效率,同时作为 CO₂ 还原活性位,促进多电子还原反应的发生。CoAl-LDH 和助催化剂 Ru 的协同作用是低浓度 CO₂ 深度光还原性能得以

提升的主要原因。

4) 复合催化剂 Ru/CoAl-LDH 实现了可见光水氧化与低浓度 CO₂ 深度还原的有效耦合,为本质安全且低能耗 CO₂ 转化体系的构建提供了重要理论指导,同时也为燃煤烟气 CO₂ 资源化利用和双碳战略目标的实现提供了新途径。

参考文献(References):

- [1] GOTO K, YOGO K, HIGASHII T. A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2013, 111: 710–720.
- [2] DAVIS S J, CALDEIRA K, DAMON MATTHEWS H. Future CO₂ emissions and climate change from existing energy infrastructure[J]. *Science*, 2010, 329(5997): 1330–1333.
- [3] 王双明,寇海波,申艳军,等. 含煤岩系 CO₂ 突出对浅层 CO₂ 地质封存的启示[J]. *绿色矿山*, 2023, 1(1): 33–47.
WANG Shuangming, KOU Haibo, SHEN Yanjun, et al. Implications of CO₂ outburst from coal-bearing rock series for the CO₂ geological sequestration under shallow layers[J]. *Journal of Green Mine*, 2023, 1(1): 33–47.

- [4] AMUNTS A, DRORY O, NELSON N. The structure of a plant photosystem I super complex at 3.4 Å resolution[J]. *Nature*, 2007, 447(7140): 58–63.
- [5] 杨志东. 应用于光催化 CO₂ 还原反应催化剂电子结构的调控[D]. 太原: 山西大学, 2023.
- YANG Zhidong. Adjustment and control of electronic structure of catalyst applied to photocatalytic CO₂ reduction reaction[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2023.
- [6] WEI J W, ZHANG S M, SUN J L, et al. Z-scheme CoAl-layered-doublehydroxide/indium vanadate heterojunction for enhanced and highly selective photocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 92–102.
- [7] 陈瑶, 陈朝秋, 郝文韬, 等. Pt 助剂的尺寸调控及其对光催化 CO₂ 制 CH₄ 性能的影响[J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2024, 52(12): 1798–1809.
- CHEN Yao, CHEN Chaoqiu, HAO Wentao, et al. Size regulation of Pt cocatalysts and its effect on the performance of photocatalytic CO₂ transformation to CH₄[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(12): 1798–1809.
- [8] FENG S J, ZHAO J, BAI Y J, et al. Facile synthesis of Mo-doped TiO₂ for selective photocatalytic CO₂ reduction to methane: Promoted H₂O dissociation by Mo doping[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 38: 1–9.
- [9] ZHANG F, LI Y H, QI M Y, et al. Boosting the activity and stability of Ag-Cu₂O/ZnO nanorods for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118380.
- [10] ZHAN Haiyin, ZHOU Ruiren, LIU Kewang, et al. Progress and challenges of photocatalytic reduction of CO₂ with g-C₃N₄-based photocatalysts in the context of carbon neutrality[J]. *Science China Materials*, 2024, 67(6): 1740–1764.
- [11] 陈志远, 王宇宁, 周嘉斌, 等. 固溶体催化 CO₂ 加氢制甲醇催化活性和反应机理研究[J/OL]. *煤炭学报*, 1–14 [2024–9–23]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0012>.
- CHEN Zhiyuan, WANG Yuning, ZHOU Jiabin, et al. Study on catalytic activity and reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol catalyzed by solid solution[J/OL]. *Journal of China Coal Society*, 1–14 [2024–9–23]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0012>.
- [12] 黄菊, 张志远, 魏宇学, 等. 层状双金属氢氧化物衍生催化剂在 CO₂ 加氢中应用的研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(2): 23–32.
- HUANG Ju, ZHANG Zhiyuan, WEI Yuxue, et al. Research progress in application of layered double hydroxide derived catalysts in CO₂ hydrogenation[J]. *Low Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(2): 23–32.
- [13] ZHAO D W, DANG C Z, XUAN Y M, et al. Hydrophobic Ni@N-doped TiO₂ nanosheet arrays-carbon paper photocatalyst for CO₂ photoreduction at tri-phase interfaces[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2023, 7(4): 2200450.
- [14] HUANG H N, SHI R, LI Z H, et al. Triphase photocatalytic CO₂ reduction over silver-decorated titanium oxide at a gas-water boundary[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(17): e202200802.
- [15] LIN Q Y, ZHAO J W, ZHANG P, et al. Highly selective photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ on electron-rich Fe species cocatalyst under visible light irradiation[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(1): e435.
- [16] 李磊, 赵宴民, 田海洋, 等. 燃气烟气中低浓度 CO₂ 的低能耗高效捕集工艺模拟优化[J]. *化工进展*, 2024, 43(S1): 581–589.
- LI Lei, ZHAO Yanmin, TIAN Haiyang, et al. Simulation and optimization of low energy consumption and high efficiency capture process for low concentration CO₂ in flue gas[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(S1): 581–589.
- [17] 刘通, 王辰, 宋毅文, 等. 化学链燃烧减排二氧化碳技术展望[J]. *绿色矿山*, 2024, 2(2): 104–118.
- LIU Tong, WANG Chen, SONG Yiwen, et al. Research on chemical looping combustion technology[J]. *Journal of Green Mine*, 2024, 2(2): 104–118.
- [18] WANG Y, HUANG N Y, SHEN J Q, et al. Hydroxide ligands cooperate with catalytic centers in metal-organic frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 38–41.
- [19] 杜智华, 杨娟, 戴俊, 等. Ni²⁺取代对 ZnTi-LDH 选择性光氧化去除 NO 的性能增强[J]. *化工学报*, 2022, 73(11): 4998–5010.
- DU Zhihua, YANG Juan, DAI Jun, et al. Performance enhancement of selective photo-oxidation for NO removal on ZnTi-LDH by Ni²⁺ substitution[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(11): 4998–5010.
- [20] 段驰, 李振华, 张铁锐. 纳米态水滑石基材料光驱动 C₁ 化学转化[J]. *化学进展*, 2023, 35(6): 940–953.
- DUAN Chi, LI Zhenhua, ZHANG Tierui. Nano-state layered double hydroxides based materials for photo-driven C₁ chemical conversion[J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(6): 940–953.
- [21] KIM J, YU J M, JANG W, et al. Enhancing water oxidation catalysis by controlling metal cation distribution in layered double hydroxides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(2): 2308902.
- [22] KUMAR S, ISAACS M A, TROFIMOVAITE R, et al. P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO₂ photocatalytic reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 394–404.
- [23] NGUYEN D T, CHOUEAT A, DO T O. Highly efficient proton-assisted photocatalytic CO₂ reduction over 3-mercaptopropionic acid-capped quantum dots[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(16): 4015–4022.
- [24] SOONTORNCHAIYAKUL W, YOSHINO S, KANAZAWA T, et al. CH₄ synthesis from CO₂ and H₂O of an electron source over Rh-Ru cocatalysts loaded on NaTaO₃: Sr photocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(37): 20485–20491.
- [25] JIN J, HAN X, FANG Y Y, et al. Microenvironment engineering of Ru single-atom catalysts by regulating the cation vacancies in NiFe-layered double hydroxides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2109218.
- [26] YANG J, ZHANG G, DAI J, et al. Room-temperature photooxidation of low-concentration coalbed methane to methanol over CuO x/D-WO₃ combined with gas-solid-liquid interface: From pollutant to clean fuel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140941.
- [27] 汪克富. 二氧化碳光催化还原材料的制备与性能研究[D]. 上海:

- 中国科学院大学 (中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
- WANG Kefu. Preparation and properties of carbon dioxide photocatalytic reduction materials[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [28] SANATI S, REZVANI Z. G-C₃N₄ nanosheet@CoAl-layered double hydroxide composites for electrochemical energy storage in supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 743–757.
- [29] YANG L, YU P F, LIU J D, et al. Metal vacancies in CoAl-layered double hydroxide nanosheets enabling boosted visible light driven CO₂ photoreduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(15): 7172–7183.
- [30] SUN K, HUANG Y, WANG Q Y, et al. Manipulating the spin state of co sites in metal-organic frameworks for boosting CO₂ photoreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(5): 3241–3249.
- [31] HUANG Z, XIONG C, YING L R, et al. Facile synthesis of a MOF-derived magnetic CoAl-LDH@chitosan composite for Pb (II) and Cr (VI) adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137722.
- [32] TAO J N, YU X H, LIU Q Q, et al. Internal electric field induced S-scheme heterojunction MoS₂/CoAl LDH for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 470–479.
- [33] SHAO B B, LIU Z F, ZENG G M, et al. Synthesis of 2D/2D CoAl-LDHs/Ti₃C₂Tx Schottky-junction with enhanced interfacial charge transfer and visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119867.
- [34] DENG W, HAO X Q, YANG J Q, et al. Strong electron coupling effect of non-precious metal Schottky junctions enhanced square meter level photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 360: 124551.
- [35] LIU X Y, XING C S, YANG F, et al. Strong interaction over Ru/defects-rich aluminium oxide boosts photothermal CO₂ methanation via microchannel flow-type system[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(31): 2201009.
- [36] MU X Q, GU X Y, DAI S P, et al. Breaking the symmetry of single-atom catalysts enables an extremely low energy barrier and high stability for large-current-density water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4048–4057.
- [37] ZENG H X, ZHU H, DENG J, et al. New insight into peroxymonosulfate activation by CoAl-LDH derived CoOOH: Oxygen vacancies rather than Co species redox pairs induced process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136251.
- [38] LI Z H, SHAO M F, ZHOU L, et al. Directed growth of metal-organic frameworks and their derived carbon-based network for efficient electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(12): 2337–2344.
- [39] WANG K F, ZHANG L, SU Y, et al. Photoreduction of carbon dioxide of atmospheric concentration to methane with water over CoAl-layered double hydroxide nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8366–8373.
- [40] LIU S Z, WANG Y J, WANG S B, et al. Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia by single Ru atom decorated TiO₂ nanosheets[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 6813–6820.
- [41] ZHOU Y M, ZHANG Q X, SHI X L, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Ru-doped TiO₂: Synergy of Ru and oxygen vacancies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2809–2819.
- [42] XIE J J, JIN R X, LI A, et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 889–896.
- [43] XU S M, PAN T, DOU Y B, et al. Theoretical and experimental study on M^{II}M^{III}-layered double hydroxides as efficient photocatalysts toward oxygen evolution from water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(33): 18823–18834.
- [44] KHAN A A, TAHIR M, MOHAMED A R. Constructing S-scheme heterojunction of carbon nitride nanorods (g-CNR) assisted trimetallic CoAlLa LDH nanosheets with electron and holes moderation for boosting photocatalytic CO₂ reduction under solar energy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133693.
- [45] PUROHIT S, SHYAMAL S, SAINI S K, et al. Photocatalytic CO₂ reduction using an amorphous TiO₂-encapsulated Cs₂AgBiBr₆ nanocrystal: Selective methane formation[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 12170–12180.
- [46] TAO F F, DONG Y L, YANG L G. NiO/g-C₃N₄ p-n Heterojunctions Wrapped by rGO for the Enhanced CO₂ Photocatalytic Reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(17): 6709–6718.
- [47] LI J D, WEI F, XIU Z Y, et al. Direct Z-scheme charge transfer of Bi₂WO₆/InVO₄ interface for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137129.
- [48] BI Z X, GUO R T, HU X, et al. Research progress on photocatalytic reduction of CO₂ based on LDH materials[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(9): 3367–3386.
- [49] WANG Y, PAN Q F, QIAO Y X, et al. Layered metal oxide nanosheets with enhanced interlayer space for electrochemical deionization[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): e2210871.
- [50] LI C F, GUO R T, ZHANG Z R, et al. Constructing CoAl-LDO/MoO_{3-x} S-scheme heterojunctions for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650(Pt A): 983–993.
- [51] 杨娟, 冷冲冲, 张鸽, 等. 铜改性 TiO₂/碳纤维膜光热协同催化 H₂O₂ 脱除燃煤烟气中 NO 性能[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(4): 2099–2114.
- YANG Juan, LENG Chongchong, ZHANG Ge, et al. Performance study on removal of NO in coal-fired flue gas via photothermal synergistic catalysis of H₂O₂ over copper-modified TiO₂/carbon fiber film[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(4): 2099–2114.