二氧化碳光电催化转化利用研究进展

陈为*, 魏伟, 孙予罕*

中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室; 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210

*通讯作者, E-mail: chenw@sari.ac.cn; sunyh@sari.ac.cn

收稿日期: 2017-06-14; 接受日期: 2017-08-17; 网络版发表日期: 2017-10-13

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0202800)和中国科学院百人计划资助项目

摘要 针对日益严峻的CO₂过量排放问题, 利用可再生能源驱动CO₂转化利用是理想的解决方案. 采用电催化、光催化、光电催化以及生物光电催化CO₂还原的技术手段, 以CO₂为原料获得高附加值的化学品或高能量密度的燃料, 是当前世界范围内的研究热点. 本文综述了近3年光、电、生物等催化CO₂转化所取得的重要研究进展, 并对其未来发展方向进行了展望.

关键词 CO₂转化, 电催化, 光催化, 光电催化, 生物光电催化, 可再生能源

1 引言

工业革命以来, 尤其最近几十年, 现代社会高速发展, 对能源的需求巨大, 使大量的化石能源被消耗, 产生了大量CO₂进入大气. 而自然界的植物无法吸收如此过量的CO₂, 导致大气中CO₂浓度持续升高, 由此引起温室效应等一系列全球气候环境问题, 严重威胁人类的可持续发展^[1]. 2016年4月联合国大会通过的《巴黎协定》提出了2020年后全球应对气候变化、实现绿色低碳发展的蓝图和愿景, 力争把全球平均气温升高幅度(较工业化前水平)控制在2℃范围之内^[2].

CO₂的减排和资源化利用是合理处置CO₂的重要途径. 将CO₂作为一种经济、安全、可持续的C1资源, 通过现代技术手段在获取高附加值产品的同时, 实现CO₂减排的过程, 受到越来越多的关注^[3-8].

近年来, 我国在可再生清洁能源领域发展迅速

(图1), 2016年太阳能发电7742万kW, 风电14864万kW, 它们总共占全部发电装机容量的近14%^[9]. 但太阳能、风能等具有很强的随机性、间歇性、波动性及反调峰性等特点, 对电网的冲击较大且无法并网, 弃风、弃光率在部分地区分别高达40%、30%以上, 造成了可再生能源的极大浪费. 因此, 从资源、能源发展战略的角度, 利用这些低品阶的电、太阳能, 驱动CO₂转化生成高附加值的化学品或者燃料储存, 将为可再生能源合理利用和CO₂转化耦合提供极大的发展空间, 为解决能源和资源环境的可持续发展做出极大的贡献.

目前, 可再生能源驱动CO₂转化的电催化、光催化、光电催化, 以及生物光电催化过程研究在世界范围内掀起了热潮, 重大研究成果不断涌现. 本文在介绍上述4种过程基本特点的基础上, 对标志性研究成果进行了归纳和总结, 并展望了其未来的发展趋势.

引用格式: 陈为, 魏伟, 孙予罕. 二氧化碳光电催化转化利用研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1251-1261

Chen W, Wei W, Sun Y. Recent progress on photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1251-1261, doi: 10.1360/N032017-00092

图1 2016年我国电力装机结构图(网络版彩图)

2 电催化CO₂还原

电催化CO₂还原是溶液中的CO₂分子或者CO₂溶剂化离子从电极表面获得电子发生还原反应的过程。从热力学角度来看, CO₂转化会在不同的电位下发生不同的多电子转移反应; 水或者溶剂(非水环境的电催化过程)也在电极表面发生氧化还原反应, 为CO₂还原过程提供质子。目前, 报道的CO₂电化学还原的主要产物包括一氧化碳(CO)^[10-13]、甲酸(HCOOH)^[14-19]、甲醇(CH₃OH)^[20-23]、甲醛(HCHO)^[24]、甲烷(CH₄)^[25,26]、乙烯(CH₂CH₂)^[27-30]、乙醇(CH₃CH₂OH)^[31,32]、乙酸盐(CH₃COO⁻)^[33]和其他产物, 分别对应的电子转移数目和平衡反应电势见表1。而水溶液中电催化CO₂还原一般伴随着副反应析氢反应的发生。目前, CO₂电化学还原反应的催化剂, 已经由传统的金属、金属氧化物等扩展到形式广泛的纳米材料。这些新型纳米材料电催化剂, 显示出独特的吸附、活化CO₂的能力, 促进CO₂电化学还原在低能量供给(低过电位)条件下, 以较高的速率发生。

美国加州大学伯克利分校的Yaghi教授在多孔配位骨架材料, 包括金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)和共价有机框架材料(covalent-organic frameworks, COFs)方面做出了大量卓越成就^[34-36]。这是一类由无机金属簇或有机构筑单元通过强的化学键连接而成的高维网络结构, 具有框架网络可设计、孔尺寸/形状好调节和框架内表面易官能化等优点。近来, Yaghi团队^[37]采用COFs将具有催化活性的金属钴卟啉作为构筑单元通过亚胺键连接形成具有高比表面积的多相催化剂, 实现其在水溶液中对CO₂的选择性电化学还原(图2)。COF厚膜结构能够将电子从电极传到卟啉组分上, 而且COFs的多孔性使

表1 CO₂电化学还原电极半反应及平衡反应电势

Electrochemical thermodynamic half-reactions	Electrode potential (V vs. NHE)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.33

图2 金属钴卟啉COFs结构模型和电化学还原CO₂性能^[37]。(a) 复合物COF-366-M和COF-367-M的结构模型示意图(已采用XRD实验数据修正); (b) COF-366-Co和COF-367-Co分别在CO₂和N₂饱和的0.5 M KHCO₃水溶液中的循环伏安(CV)曲线; (c) COF-366-Co、COF-367-Co和纯钴卟啉的Tafel斜率比较。低电流密度范围内良好的线性关系表明反应速率不受传质限制(网络版彩图)

得CO₂能够渗入并接触卟啉核心具有催化活性的钴原子。该电催化CO₂还原体系的关键点是CO₂分子能否结合到卟啉核心的钴原子。通过增加有机骨架长度, 使

得COFs框架的孔径增大,有利于传质过程;采用少量铜原子稀释钴组分,有利于CO₂选择性吸附于Co原子上,增加其分解的几率.在过电位-0.55 V下的还原生成CO的法拉第电流效率高达90%,转化数(TON)大于290000,比只有钴的COFs催化剂快25倍.他们利用X射线吸收光谱(XAS)详细研究了COFs框架结构如何影响钴卟啉单元的电子结构:在CO₂气氛中,对COF催化剂施加一个还原电位(-0.67 V vs. RHE),Co的K-edge XAS谱图中线性变化趋势与部分Co(II)还原成Co(I)是一致的.该催化剂具有钴卟啉分子所不具有的前边缘特征,这表明COF的环境可以直接调节分子中心的电子结构,并将其耦合延伸至外晶格.金属和COF晶格的相互作用力给钴中心提供更多的非定域化的电子结构.

中国科学技术大学谢毅院士的研究团队^[38]开发了具有4个原子厚的混合金属钴、氧化钴薄层催化剂,将CO₂电化学转化成甲酸.以乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)作为前驱物,通过水解生成[Co(H₂O)₆]³⁺并冷凝形成片状物,在水解过程加入正丁胺以降低表面能,避免片状物聚集,进一步在220℃反应3 h得到4个原子厚的部分氧化的Co原子层,反应48 h得到4个原子厚的纯Co原子层.通过透射电子显微镜和元素分布像(element mapping)对催化剂结构、组成进行了表征(图3(a, b)).原子薄层表面的钴原子在电还原CO₂生成甲酸中具有更好的活性和选择性,以及更低的过电势.而这些原子层在部分氧化的条件下,活性进一步提高,在0.1 M Na₂SO₄溶液中和-0.85 V (vs. SCE)电位下,实现了超过40 h的约10 mA cm⁻²的稳定电流密度,对甲酸的选择性达到大约90%,过电势仅有0.24 V (图3(c)).在相同的条件下,4个原子厚的部分氧化Co纳米片催化剂电催化CO₂还原的性能超过了其他金属或金属氧化物电极^[39-41].这项工作有助于让研究者重新思考如何设计更高效的二氧化碳电还原催化剂,理解原子尺度结构和氧化物的存在对催化剂的影响,对研究其机理至关重要.

Cu在所有单金属催化剂中表现最为独特,能够电催化CO₂生成甲烷、乙烷、乙烯、乙醇等小分子烃类和醇类产物.然而其产物分布较广,选择性不高.Mistry等^[42]在O₂和H₂等离子体下电解抛光得到氧化铜催化剂.通过控制等离子体的条件,可以控制Cu的表面和氧化物的形态和厚度.这种氧化铜催化剂电还原CO₂的超电势比较低,在-0.9 V (vs. RHE)电势时生成

图3 4原子层厚的部分氧化Co纳米片催化剂的表征和电还原CO₂性能^[38]. (a)部分氧化4原子层厚的Co纳米片的透射电镜照片; (b)与之相应的元素分布图; (c)在不同电势下,4原子层厚的部分氧化Co纳米片电催化CO₂还原生成甲酸盐的法拉第效率(网络版彩图)

乙烯(60%)的选择性最高.进一步采用扫描透射电子显微镜-能谱(STEM-EDS)和X射线吸收精细结构谱(XAFS)的方法,发现了表面的氧化物层在-0.91 V (vs. RHE)反应1 h后,仍能保持较好的稳定性.催化剂表面主要是Cu⁺,所以粗糙的铜氧化衍生物仅起部分作用,而Cu⁺的存在才是降低电位和提高乙烯选择性的关键.

电极表面低的CO₂浓度制约着其电化学转化反应速率,增大还原电势固然能够增加CO₂吸附和表面浓度,但是会导致析氢副反应更快发生.加拿大多伦多大学的Sargent教授领导的团队^[43]通过制备针尖状的Au电极,提高了电极表面的场强从而富集了K⁺离子,以此提高CO₂电催化转化为CO的性能(图4(a)).Au针尖结构能够在相同条件下带来更高的电场,针尖的半径越小,表面的电场强度越高,从而使针尖表面附近获得更高的K⁺离子浓度,进而大幅提高CO₂还原反应的电流密度,从而获得高的反应效率.采用合适的方法分别制备了针尖状、棒状和球状的Au纳米构型,其

图4 金针尖电极电催化CO₂还原^[43]. (a) K⁺离子促进的CO₂分子在金电极表面吸附示意图; (b) -1 V偏压下, 在单根金针尖、棒、颗粒上的电流(TiO₂薄层作为绝缘层), 插图显示了AFM的工作模式; (c) 表面K⁺离子密度和电流密度在金针尖表面的分布(针尖半径为5 nm); (d) 不同势下金针尖、棒、颗粒上的电还原CO₂生成CO的法拉第效率变化(网络版彩图)

曲率半径分别为5、40和140 nm. 原子力显微镜(AFM)表征显示曲率半径小的针尖状Au可以在相同条件下富集更高的电场强度, 电感耦合等离子体(ICP)结果显示K⁺离子在高场强下的富集度更高(图4(b, c)). 3种不同构型的Au电极电催化CO₂的性能测试显示, 在-0.30~-0.50 V电势区间, 针尖状Au电极上生成CO的法拉第效率高于95%, 而棒状Au电极和球状Au电极的CO法拉第效率则要低很多(图4(d)). 通过测试电极的比表面, 归一化3种构型Au作为电极的电催化活性, 发现针状Au是棒状Au的63倍, 是球状Au的112倍. 对针状Au表面进行了退火、刻蚀、等离子轰击等处理使得Au表面的结构产生变化, 然而其电化学活性没有发生明显的改变, 这一结果也说明3种形貌的Au电极的不同性能并非来自于暴露晶面等表面结构的差异. Sargent团队还将针尖电极的思路推广到了钼电极, 在-0.2 V时生成甲酸盐的电流密度是已有报道结果的3倍, 法拉第效率大于91%.

虽然CO₂电催化还原技术发展迅速, 但是尚未达到商业化的要求. 这一方面是由于电还原CO₂所用能量经济性较差, 另一方面电催化CO₂过程中反应物CO₂转化率低、产物多为低价值的C1化合物. 发展高活性、高稳定性和低过电位的电催化剂, 并且提供高附

加值产物(如多碳化合物等)的比例, 是未来电催化CO₂还原研究的目标.

3 光催化CO₂还原

光催化CO₂还原一般是指以光能驱动具有光催化活性的半导体催化剂材料产生光生电子和空穴, 将水分子氧化提供氢质子, 促进CO₂还原生成不同的碳基化合物. 水的光解反应实际上是光催化CO₂过程的速率控制步骤. 与常规光催化反应类似, 光催化CO₂还原过程目前主要的障碍是光催化材料能带结构的限制, 对太阳光的吸收、利用能力不足, 光致电子与空穴的复合导致的低光量子效率, 以及光催化剂的表面吸附活性位不足^[44,45]. 近年来, 具有独特的半导体能带结构和化学稳定性的新型非金属光催化剂, 如石墨相氮化碳(g-C₃N₄)^[46-48]、硼氮化碳^[49]等受到广泛关注.

Wang等^[49]报道采用热解过程合成三元半导体材料硼氮化碳, 仅含B、C、N轻质元素, 具有良好的光催化性能, 能够在可见光作用下还原CO₂. 制备合成过程也比较容易, 即将葡萄糖与B₂O₃、尿素混合, 在氨气气氛下加热到1250℃并保温5 h制备得到一系列BCN-*x*催化剂(*x*为葡萄糖与B₂O₃百分比值). 能带结构测试确定BCN-30的禁带宽度为2.72 eV, 具有一定的可

见光吸收能力. BCN合金可以看作是 sp^2 结构的碳组合到具有六方结构的BN晶格中, 形成一个离域化的二维电子系统, 其带隙可以通过合并碳的量来控制调节, 从而产生独特的光催化性能.

与少层石墨烯的结构类似, BCN-30具有片状形貌, 高分辨电镜照片显示晶格层间距为3.4 Å. 纳米片由大约10层堆积片组成, 整个厚度为3~4 nm (图5(a)). 而低于10 nm的二维半导体体系一般被认为具有较好的电荷激发和传输性能. 选区电子衍射结果表明, BCN-30是平面有序的多晶结构, 这意味着碳形成了固溶体或者构筑了BN的晶界. 元素分布分析显示B、C、N 3种元素均匀地分布在BCN-30样品中. STEM图像也证实, 这些元素原子均匀分布, 从(002)晶面方向, 没有发现晶界. 三元BCN在空气中加热到800°C都保存稳定. 在波长大于420 nm的可见光照射2 h, BCN-30光催化 CO_2 产生CO 9.3 μmol 和 H_2 2.9 μmol , 并且延长反应时间生

成CO和氢气的量线性增加. 同位素实验证明生成的 ^{13}CO 来自于反应物 $^{13}CO_2$.

南京大学邹志刚院士领导的团队^[50]构建了Z型 $WO_3/Au/In_2S_3$ 光催化剂, 利用Au作为电荷传输层, 有效地促进了 WO_3 与 In_2S_3 之间的光生电荷快速迁移, 使光催化体系中的光生电子与空穴能够有效分离与传输, 提高了光催化 CO_2 还原生成 CH_4 的能力. 在可见光照射下, $WO_3/Au/In_2S_3$ 上生成 CH_4 的速率为0.42 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$, 比 WO_3/In_2S_3 提高了近2倍. 此外, 他们还采用水热法合成四棱柱垂直生长的 CeO_2 八面体结构^[51]. 在(111)面暴露的八面体上, 通过调节(100)面暴露的四棱柱的长度和数量, 提高光生载流子的分离和传输效率, 使光催化 CO_2 还原生成 CH_4 的速率大幅度提升到1.12 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$.

日本国家物质材料研究所叶金花教授的团队^[52]报道了在 $SrTiO_3/TiO_2$ 纳米管阵列上负载Au-Cu合金纳米粒子, 用于光催化还原 CO_2 . 在反应过程中, 加入水

图5 BCN-30的结构表征和光催化 CO_2 反应性能^[49]. (a) BCN-30的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片(标尺100 nm), 插图显示晶格的层间距为3.4 Å (标尺5 nm); (b) TEM暗场相照片和对应的B、C、N元素分布照片(标尺300 nm); (c) 沿BCN-30的(002)晶面的高分辨STEM照片(标尺5 nm); (d) 可见光($\lambda > 420$ nm)照射下, BCN-30光催化 CO_2 还原生成CO累计量和选择性随反应时间变化情况(网络版彩图)

合肼作为氢源和电子供体, 避免了表面Cu原子的氧化. 在紫外-可见光照射下, 生成CO和小分子(C1~C3)烃类的速率分别高达3.77和0.73 mmol g⁻¹ h⁻¹.

与电催化过程相比, 光催化CO₂还原的最大特点是能够直接利用太阳光能, 在能量供给方式上具有较大的优势. 但是光响应范围窄、光致电子与空穴的复合是困扰半导体光催化剂的主要问题, 通过掺杂、构建表面异相结、晶面控制等方式, 大幅提升CO₂还原过程中光催化剂的太阳光利用率和量子效率是未来的发展方向.

4 光电催化CO₂还原

将具有光催化活性的材料固定在导电基底上做成阴极, 通过外加电场作用迫使光致电子向对电极移动, 因而与光致空穴发生分离, 进而提高了光阴极上还原CO₂的效率, 这种过程称为光电催化还原CO₂^[53].

美国伊利诺伊大学芝加哥分校的Salehi-Khojin和阿贡国家实验室的Curtiss等^[54]报道了一种高效的过渡金属二硒化钨(WSe₂)二维纳米片催化剂, 将CO₂光电催化转化成合成气(CO和H₂), 其中生成CO的效率(TOF)是Ag纳米催化剂的1000倍. 研究人员设计出了一种新型太阳能电池装置(图6(a)), 用两个约18 cm²的硅三联光伏电池作“人工树叶”来捕获阳光, WSe₂/离子液体共催化剂在阴极还原CO₂产生CO和H₂, 钴的氧化物/氢氧化物(磷酸钾pH 7.0体系)为阳极产生氧气和氢离子. 在模拟太阳光照射下, 生成CO和H₂的比例保持在10:1, 其能量转换效率约4.6% (图6(b)). 该系统稳定性好, 可以连续使用5 h, 更换硅三联光伏电池后, 连续使用100 h后性能未见明显下降. WSe₂纳米片的电荷转移电阻(*R*_{ct})仅为180 Ω, 明显低于体相的MoS₂ (420 Ω)和Ag纳米颗粒(550 Ω). *R*_{ct}值越小, 电子更容易从催化剂表面转移至反应底物, 有利于CO₂活化. 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算结果表明, 在Ag(111)表面、Ag₅₅团簇以及Pd、Au、Cu等原子表面, CO₂还原生成COOH*活性物种是吸热过程, 而在过渡金属二硫属化合物的表面则是放热过程, 且生成CO*活性物种能量比生成COOH*活性物种能量更低(图6(c)). 因此, 在过渡金属二硫属化合物的表面, CO₂活化生成CO*活性物种热力学上更有利. 此外, 离子液体EMIM-BF₄有助于与CO₂形成复合物, 从而将CO₂转移至催化剂表面, 提高催化活性. 高效CO₂还原体系

图6 光电催化CO₂还原^[54]. (a) 人工树叶工作原理示意图. (b) 不同强度太阳光照射下, 光阴极生成产物CO和氢气的速率和WSe₂/离子液共催化体系的太阳能至燃料效率(solar-to-fuel efficiency, SFE). 受硅三联光伏电池最大效率6%的限制, 该体系的SFE大约为4.6%. (c) 在0 V (vs. RHE)时Ag(111)、Ag(111)、Ag₅₅ NPs、MoS₂、WS₂、MoSe₂和WSe₂催化剂电还原CO₂生成CO过程的自由能图(网络版彩图)

归结于WSe₂纳米片的低过电位和高效的电子转移特性, 以及离子液体提高局部CO₂浓度. 值得注意的是, 这种二维WSe₂纳米片催化剂的合成成本仅为贵金属催化剂的1/20, 显示出良好的应用前景.

最近, 兰州大学景欢旺教授的研究团队^[55-58]通过胺功能化、Pd沉积、染料原位敏化等手段构建了多种光阴极用于CO₂还原转化. 例如, 在dye/Pd/S-TiO₂和dye/Pd/N-ZnO光阴极上^[55], 于-0.56 V vs. SCE电压下将CO₂转化成乙醇和甲醇的量子效率分别为0.56%和0.38%, 其中生成甲醇的速率为42.8 μM h⁻¹ cm⁻²; 通过Pd、Eosin Y二钠盐修饰的TiO₂光阴极^[56]能够将CO₂转化为甲醇和极少量的乙醇、丙酮等产物, 其中甲醇的生成速率为43.6 μM h⁻¹ cm⁻²、选择性接近100%; 通过Pd、Nile red修饰的光阴极Pd/NR₂@TiO₂上^[57]转化CO₂生成甲醇的速率为106 μM h⁻¹ cm⁻²; 随后, 他们采用泡沫镍负载的胺功能化TiO₂用作光阴极组成电解池^[58], 将甲醇的生成速率提高到了153 μM h⁻¹ cm⁻², 整个电池(BiVO₄用作光阳极)的光量子效率达到1.2%, 是自然界植物的2倍.

光电催化CO₂还原可以看作是将光催化的能量供给优势与电化学的可控性特点结合起来的优化过程, 在未来可再生能源驱动的CO₂转化利用中占据越来越

重要的地位. 如何将光能、电能耦合协调好, 并设计、构建出合适的光电催化剂及其反应体系是光电催化 CO_2 还原过程亟待解决的重点方向.

5 生物光电催化 CO_2 还原

生物光电催化 CO_2 还原是指生物细胞利用光能、电能驱动 CO_2 还原为有机物的过程. 自然界中的生物利用太阳能从 CO_2 和水合成碳水化合物光合作用的过程, 其效率较低(一般不超过1%), 即使是生物反应器条件下的微藻类也不超过3%. 因此, 采用人工强化的生物光电催化 CO_2 还原过程受到广泛关注^[59-61]. 最近, 基于生物/无机材料混合人工光合作用系统取得了重大进展.

加州大学伯克利分校的杨培东教授^[62]报道了用硫化镉纳米粒子改造非光合作用的细菌(*Moorella*

thermoacetica, 热醋穆尔氏菌)进行光合作用的研究. 利用在厌氧状态下产生乙酸的*M. thermoacetica*细菌经改造后, 可以将溶液中的镉离子和半胱氨酸转换为不溶性的硫化镉(CdS)纳米粒子, 并析出在细胞表面上. 硫化镉是非常重要的直接带隙半导体材料, 其禁带宽度为2.42 eV. 如图7(a)所示, 光线照射时硫化镉纳米粒子被激发后会释放出电子, 这些电子产生 $[\text{H}]$ 物种, 导入到*M. thermoacetica*菌体内, 通过Wood-Ljungdahl途径将 CO_2 还原成乙酸; 而光致空穴则被细菌胞外的半胱氨酸(Cysteine)猝灭. 电镜及能谱分析表明, 纳米粒子由均匀分布的Cd、S组成, 粒子大小小于10 nm (图7(b)). 通过低强度的模拟太阳光(AM1.5)照射*M. thermoacetica*细菌-CdS复合体系, 发现乙酸是 CO_2 还原的唯一产物; 在每12 h的明/暗循环周期中, 光照和非光照条件下均以相对高的量子产率转化 CO_2 生成乙酸(图7(c)). 这种

图7 热醋穆尔氏菌(*M. thermoacetica*)-CdS还原 CO_2 系统^[62]. (a) 反应路径示意图: 细胞外发生的半胱氨酸猝灭空穴和细胞内发生的Wood-Ljungdahl途径. (b) CdS纳米粒子在*M. thermoacetica*菌上的电镜照片(从左至右): SEM, 高角环形暗场像(high-angle annular dark field, HAADF) STEM (标尺500 nm), HAADF照片及对应的元素mapping (标尺50 nm). (c) 在光照和非光照条件下, 乙酸的收率情况. 插图显示了光照时间对乙酸收率的影响情况(网络版彩图)

细菌/无机半导体混合人工光合作用系统可以通过生物沉淀硫化镉纳米粒子进行自我复制, 这些纳米粒子可以作为光收集器, 以维持细菌的代谢. 通过无机化学自动增强生物系统的功能, 开辟了一条新的道路, 将生物和非生物性质的组分整合成为先进的太阳能至化学品(solar-to-chemical)转化技术.

哈佛大学的Nocera教授等^[63]报道了一种基于新型钴-磷(Co-P)水分解合金催化剂和细菌(*Ralstonia eutropha*, 真氧产碱杆菌)的高效率人工光合作用系统. Co-P催化剂是生物相容性更好的水分解催化剂, 不会产生活性氧族使得水分解的操作电压大为降低, 而能量转化效率得以提高. 另外, 在氧气存在的开放环境中, 整个系统也可以利用低浓度的CO₂正常工作, 这意味着这个系统可以利用大气中的CO₂, 而非有些系统所需要的高纯度CO₂. 由磷酸钴[Co-P合金|真氧产碱杆菌(CoP_i|Co-P|R. eutropha)组成的复合体系, 能够将输入系统能量的一半以上以CO₂还原产物的形式储存. 该系统可以生产聚三羟基丁酸酯(poly(3-hydroxybutyrate), PHB)和C₃~C₅醇类(图8). 在电压低于2.0 V范围内, 纯CO₂转化的能量效率随电压减小而增加, 但需要高浓度的磷酸盐缓冲溶液(108 mM)以促进传质和相应的电流. 然而, 高浓度磷酸盐溶液不利于真氧产碱杆菌的新陈代谢. 因此, 在2.0 V和36 mM磷酸盐溶液条件下, 生成生物质的能量效率最高达到54%, 并稳定保持6 d. 每消耗1 kW h的电可以转化180 g纯CO₂, 生成细菌生物质和液体醇燃料, CO₂还原能量效率约为50%. 将反应器的体积放大10倍(图8(a)中entry 4, 6)至1000 mL, 能量效率没有大的变化, 仅略微降低. 在纯CO₂(图8(b))和空气气氛CO₂浓度下, 生物质累计量随电荷量增加呈线性增加, 并且两者的线性增长条件类似, 说明氢气的氧化(并非CO₂的还原)是此生物电辅助合成过程的决速步骤. 真氧产碱杆菌在暗循环阶段生长停止, 在12 h后的明循环阶段继续还原CO₂(图8(c)), 这表明CoP_i|Co-P|R. eutropha系统适应于太阳能的间歇性特点. 该系统可使用现有的太阳能光伏器件供电, 整体来算, 利用太阳能的CO₂还原能量效率最高可达约10%, 是植物光合系统的10倍.

生物光电催化CO₂还原过程的特色是将具有生物属性的要素引入到反应体系, 因此保持体系中细菌、酶等生物要素的活性是该过程的一个挑战. 同时, 生物要素与光、电催化系统的协同调控及相互促进也

图8 CO₂还原复合装置的能量效率和动力学^[63]. (a) 在不同电势下生成生物质和化学品的能量效率; (b) 生物质累积量(OD_{600} , 表示600 nm处光强度)与电荷数随时间变化(1大气压的纯CO₂充满反应容器, 应用电势为2.0 V); (c) 生物质累积量与电荷数在“昼/夜”循环下的实时变化(网络版彩图)

需要特别的关注.

6 结论与展望

CO₂过度排放以及非持续性能源消耗已经引起了世界各国政府和科学界的广泛关注, 如何高效快捷、绿色、节能地处理CO₂问题是当前科学界研究的热点. 目前, 在我国这些问题尤为突出, 一方面我国CO₂排放量居世界第一, 人均排放量超过世界平均水平. 我国政府在《巴黎协定》中庄严承诺, 2020年国内单位GDP碳排放相比2005年下降40%~45%, 并纳入国家规划, 明确了我国CO₂排放2030年左右达到峰值, 并力争尽早达峰等一系列目标. 而我国特有的“多煤、少油、缺气、贫铀”的资源禀赋决定了仅仅依靠调整能源消费和产业结构, 难以同时实现社会经济发展及CO₂减排的双重目标. 另一方面, 可再生能源, 尤其是风电、太阳能发电, 在我国发展极为迅速. 然而, 弃风、弃光现象非常严重. 因此, 为这些低品阶的可再生能源寻找合适的利用途径, 也是较为重要的课题. 本文所论述的CO₂光电催化转化利用这一主题, 即利用可再生

电、光或者光、电、光电、生物耦合驱动CO₂还原转化,同时实现了CO₂的减排和可再生能源利用、储存两大目标.

可再生能源驱动的CO₂转化方面的研究,尽管取得了如上文所述的不少重要进展,但总体上尚处于初始阶段.电催化CO₂还原,光催化CO₂还原,光电催化CO₂还原,生物光电催化CO₂还原,这些过程面临着一些根本性共性问题:(1)由地球丰富元素组成的还原CO₂催化剂的开发还不够深入、完善.廉价、高效的催化剂是利用可再生能源实现CO₂资源化较大规模应用的前

提.(2)缺少对这些非传统CO₂转化过程的反应机理的深入理解,从而无法从本质上设计、构建优化的催化剂.(3)CO₂还原转化的挑战是活化O=C=O键需要超越很高的能垒,如何充分发掘这些过程的能量供给特点,高效率地活化CO₂分子,是需要深入考虑的问题.

总之,光、电、光电催化以及生物光电催化CO₂还原,可作为可再生能源至化学品存储技术,为目前以及今后相当长时间内风能、太阳能等产能过剩提供解决方案,为可再生能源解决环境问题等提供重要借鉴.

参考文献

- McGlade C, Ekins P. *Nature*, 2015, 517: 187–190
- Tollefson J. *Nature*, 2015, 520: 14–15
- Kondratenko EV, Mul G, Baltrusaitis J, Larrazábal GO, Pérez-Ramírez J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3112–3135
- Wan W, Tackett BM, Chen JG. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1807–1823
- Sakimoto KK, Kornienko N, Yang P. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 476–481
- Corradini D, Coudert FX, Vuilleumier R. *Nat Chem*, 2016, 8: 454–460
- Schreier M, Curvat L, Giordano F, Steier L, Abate A, Zakeeruddin SM, Luo J, Mayer MT, Grätzel M. *Nat Commun*, 2015, 6: 7326
- Kas R, Hummadi KK, Kortlever R, de Wit P, Milbrat A, Luiten-Olieman MWJ, Benes NE, Koper MTM, Mul G. *Nat Commun*, 2016, 7: 10748
- 国家能源局可再生能源发电项目信息管理平台. <http://djfj.renewable.org.cn/>
- Liu S, Tao H, Zeng L, Liu Q, Xu Z, Liu Q, Luo JL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2160–2163
- Gao D, Zhou H, Wang J, Miao S, Yang F, Wang G, Wang J, Bao X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4288–4291
- Ye L, Liu J, Gao Y, Gong C, Addicoat M, Heine T, Wöll C, Sun L. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15320–15326
- Huang H, Jia H, Liu Z, Gao P, Zhao J, Luo Z, Yang J, Zeng J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3594–3598
- Li F, Chen L, Knowles GP, MacFarlane DR, Zhang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 505–509
- Kumar B, Atla V, Brian JP, Kumari S, Nguyen TQ, Sunkara M, Spurgeon JM. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3645–3649
- Taheri A, Thompson EJ, Fettingier JC, Berben LA. *ACS Catal*, 2015, 5: 7140–7151
- Min X, Kanan MW. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4701–4708
- Hollingsworth N, Taylor SFR, Galante MT, Jacquemin J, Longo C, Holt KB, de Leeuw NH, Hardacre C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14164–14168
- Lee S, Ocon JD, Son Y, Lee J. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 4884–4890
- Kuhl KP, Hatsukade T, Cave ER, Abram DN, Kibsgaard J, Jaramillo TF. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14107–14113
- Back S, Kim H, Jung Y. *ACS Catal*, 2015, 5: 965–971
- Albo J, Sáez A, Solla-Gullón J, Montiel V, Irabien A. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 176–177: 709–717
- Sun X, Zhu Q, Kang X, Liu H, Qian Q, Zhang Z, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6771–6775
- Jianping Q, Juntao T, Jie S, Cuiwei W, Mengqian Q, Zhiqiao H, Jianmeng C, Song S. *Electrochim Acta*, 2016, 203: 99–108
- Shen J, Kortlever R, Kas R, Birdja YY, Diaz-Morales O, Kwon Y, Ledezma-Yanez I, Schouten KJP, Mul G, Koper MTM. *Nat Commun*, 2015, 6: 8177
- Ma S, Sadakiyo M, Heima M, Luo R, Haasch RT, Gold JI, Yamauchi M, Kenis PJA. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 47–50
- Torelli DA, Francis SA, Crompton JC, Javier A, Thompson JR, Brunschwig BS, Soriaga MP, Lewis NS. *ACS Catal*, 2016, 6: 2100–2104
- Loiudice A, Lobaccaro P, Kamali EA, Thao T, Huang BH, Ager JW, Buonsanti R. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5789–5792
- Reske R, Mistry H, Behafarid F, Roldan Cuenya B, Strasser P. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6978–6986
- Kas R, Kortlever R, Yilmaz H, Koper MTM, Mul G. *Chemelectrochem*, 2015, 2: 354–358

- 31 Song Y, Peng R, Hensley DK, Bonnesen PV, Liang L, Wu Z, Meyer Iii HM, Chi M, Ma C, Sumpter BG, Rondinone AJ. *ChemistrySelect*, 2016, 1: 6055–6061
- 32 Ren D, Deng Y, Handoko AD, Chen CS, Malkhandi S, Yeo BS. *ACS Catal*, 2015, 5: 2814–2821
- 33 Liu Y, Chen S, Quan X, Yu H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11631–11636
- 34 Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2003, 300: 1127–1129
- 35 Côté AP, Benin AI, Ockwig NW, O’Keeffe M, Matzger AJ, Yaghi OM. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 36 El-Kaderi HM, Hunt JR, Mendoza-Cortés JL, Côté AP, Taylor RE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2007, 316: 268–272
- 37 Lin S, Diercks CS, Zhang YB, Kornienko N, Nichols EM, Zhao Y, Paris AR, Kim D, Yang P, Yaghi OM, Chang CJ. *Science*, 2015, 349: 1208–1213
- 38 Gao S, Lin Y, Jiao X, Sun Y, Luo Q, Zhang W, Li D, Yang J, Xie Y. *Nature*, 2016, 529: 68–71
- 39 Zhang S, Kang P, Meyer TJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1734–1737
- 40 Watkins JD, Bocarsly AB. *ChemSusChem*, 2014, 7: 284–290
- 41 Li CW, Ciston J, Kanan MW. *Nature*, 2014, 508: 504–507
- 42 Mistry H, Varela AS, Bonifacio CS, Zegkinoglou I, Sinev I, Choi YW, Kisslinger K, Stach EA, Yang JC, Strasser P, Cuenya BR. *Nat Commun*, 2016, 7: 12123
- 43 Liu M, Pang Y, Zhang B, De Luna P, Voznyy O, Xu J, Zheng X, Dinh CT, Fan F, Cao C, de Arquer FPG, Safaei TS, Mepham A, Klinkova A, Kumacheva E, Filleter T, Sinton D, Kelley SO, Sargent EH. *Nature*, 2016, 537: 382–386
- 44 Ozin GA. *Adv Mater*, 2015, 27: 1957–1963
- 45 Hsieh MC, Wu GC, Liu WG, Goddard Iii WA, Yang CM. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14216–14220
- 46 Shi H, Chen G, Zhang C, Zou Z. *ACS Catal*, 2014, 4: 3637–3643
- 47 Zheng Y, Lin L, Wang B, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12868–12884
- 48 Ong WJ, Putri LK, Tan YC, Tan LL, Li N, Ng YH, Wen X, Chai SP. *Nano Res*, 2017, 10: 1673–1696
- 49 Huang C, Chen C, Zhang M, Lin L, Ye X, Lin S, Antonietti M, Wang X. *Nat Commun*, 2015, 6: 7698
- 50 Li H, Gao Y, Zhou Y, Fan F, Han Q, Xu Q, Wang X, Xiao M, Li C, Zou Z. *Nano Lett*, 2016, 16: 5547–5552
- 51 Li P, Zhou Y, Zhao Z, Xu Q, Wang X, Xiao M, Zou Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9547–9550
- 52 Kang Q, Wang T, Li P, Liu L, Chang K, Li M, Ye J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 841–845
- 53 Chen F, Cui W, Zhang J, Wang Y, Zhou J, Hu Y, Li Y, Lee ST. *Angew Chem*, 2017, 129: 7287–7291
- 54 Asadi M, Kim K, Liu C, Addepalli AV, Abbasi P, Yasaei P, Phillips P, Behranginia A, Cerrato JM, Haasch R, Zapol P, Kumar B, Klie RF, Abiade J, Curtiss LA, Salehi-Khojin A. *Science*, 2016, 353: 467–470
- 55 Zhang Y, Han B, Xu Y, Zhao D, Jia Y, Nie R, Zhu Z, Chen F, Wang J, Jing H. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1742–1748
- 56 Xu Y, Jia Y, Zhang Y, Nie R, Zhu Z, Wang J, Jing H. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 205: 254–261
- 57 Jia Y, Xu Y, Nie R, Chen F, Zhu Z, Wang J, Jing H. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5495–5501
- 58 Wang L, Jia Y, Nie R, Zhang Y, Chen F, Zhu Z, Wang J, Jing H. *J Catal*, 2017, 349: 1–7
- 59 Nichols EM, Gallagher JJ, Liu C, Su Y, Resasco J, Yu Y, Sun Y, Yang P, Chang MCY, Chang CJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 11461–11466
- 60 Liu C, Gallagher JJ, Sakimoto KK, Nichols EM, Chang CJ, Chang MCY, Yang P. *Nano Lett*, 2015, 15: 3634–3639
- 61 Annie Modestra J, Navaneeth B, Venkata Mohan S. *J CO₂ Util*, 2015, 10: 78–87
- 62 Sakimoto KK, Wong AB, Yang P. *Science*, 2016, 351: 74–77
- 63 Liu C, Colón BC, Ziesack M, Silver PA, Nocera DG. *Science*, 2016, 352: 1210–1213

Recent progress in photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide

Wei Chen^{*}, Wei Wei, Yuhang Sun^{*}

CAS Key Laboratory of Low-carbon Conversion Science and Technology; Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

**Corresponding authors (email: chenw@sari.ac.cn; sunyh@sari.ac.cn)*

Abstract: With the increasing serious problems related to greenhouse gas CO₂, conversion of CO₂ driven by renewable energy is considered as an ultimate solution to solve environment and energy issues. The techniques of CO₂ conversion including electrocatalytic, photocatalytic, photoelectrocatalytic and bio-photoelectrocatalytic reduction have been extensively investigated, in which CO₂ is used as feedstock and low-grade renewable energy is stored in the form of value-added chemicals or high-energy-density fuels. This review introduces the significant progress and achievements in the fields of the electro-, photo- and bio-conversion of CO₂. The challenges and prospects for further development of CO₂ conversion are also presented.

Keywords: CO₂ conversion, electrocatalysis, photocatalysis, photoelectrocatalysis, bio-photoelectrocatalysis, renewable energy

doi: [10.1360/N032017-00092](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00092)