



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113975946 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 28

(21) 申请号 202111274410.1

(22) 申请日 2021.10.29

(71) 申请人 重庆邮电大学

地址 400065 重庆市南岸区黄桷垭崇文路2号

(72) 发明人 黄强 梁志宇 戚飞 张楠

杨佳羽 田长青 刘佳欣 付成帆

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有

限公司 11275

代理人 赵荣之

(51) Int. Cl.

B01D 53/32 (2006.01)

B01D 53/88 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

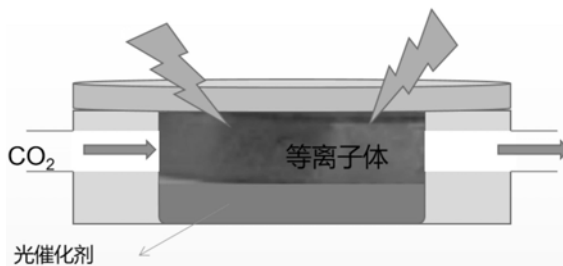
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法,属于二氧化碳综合利用领域。方法主要是:在等离子体电源功率为60W的等离子体催化装置中,加入0.01g的光催化剂,以50mL/min的流速通入CO₂,并进行等离子体放电反应10min,将CO₂还原成CO。本发明的优点是:工艺简单,操作简便,成本低,有益于工业化生产。



1. 一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

将光催化剂填充到等离子体催化装置的反应腔室中,通入 CO_2 并进行等离子体放电反应,将 CO_2 还原成 CO 。

2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:所述光催化剂为钙钛矿与氧化物形成的复合物。

3. 根据权利要求2所述方法,其特征在于:所述钙钛矿与氧化物的复合物为 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

4. 根据权利要求3所述方法,其特征在于:所述钙钛矿与氧化物形成的复合物中 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 和 Al_2O_3 的质量比为2:5。

5. 根据权利要求2所述方法,其特征在于:所述光催化剂的用量为0.01g。

6. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:所述等离子体催化装置为介质阻挡放电等离子体装置。

7. 根据权利要求6所述方法,其特征在于:所述等离子体催化装置的电源功率为60W。

8. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:所述 CO_2 的通入速率为50mL/min。

9. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:所述通入 CO_2 并进行等离子体放电反应的时间为10min。

一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化碳综合利用领域,具体涉及一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法。

背景技术

[0002] 随着人类生活的进步,大量使用了不可再生能源,主要以煤,石油等为主,并且在使用过程中,产生了大量的温室效应气体。其中二氧化碳是主要的温室效应气体,近年来大气中二氧化碳的含量显著增加(2021年4月已达418ppm,为近300万年最高值)。因此,如何有效控制大气中二氧化碳气体浓度已成为全世界共同面临的难题。

[0003] 二氧化碳是非常稳定的分子,具有很高的活化能,反应的焓值为283kJ/mol,因此如何将二氧化碳气体高效转化利用是当前的研究难点和热点。等离子体可源源不断地产生电子、离子、激发态分子、自由基等高能化学物质,可以活化二氧化碳分子,使其由基态变为振动激发态,促进二氧化碳转化利用反应在近室温下的高效进行。但是,电子碰撞反应产生的反应物种遵循化学动力学定律,根据反应条件的不同,它们会结合成不同的产物,而且生成的产物也有可能被电子碰撞进一步分解成其它物质,这使得等离子体中的反应选择性较差。例如,当二氧化碳与甲烷,水,氢气等反应物混合后,产物的种类会显著增多。故要选择性合成目标产物,等离子体需要与多相催化剂结合。

[0004] 光催化利用半导体材料的吸光特性转化利用可再生能源—太阳光,当光催化剂吸收光子能量后,价带的电子跃迁到导带,并在价带留下空穴,导带的电子还原二氧化碳生成一氧化碳、甲烷等高附加值化学品。但目前光催化转化利用二氧化碳反应的整体效率仍然较低,主要是缺乏能够大规模推广使用的光催化剂。

[0005] 综上所述,为了解决上述问题,因此迫切需要对等离子体与光催化剂的协同转化二氧化碳的制备工艺进行进一步深入研究。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 1.一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法,所述方法包括以下步骤:

[0009] 将光催化剂填充到等离子体催化装置的反应腔室中,通入CO₂并进行等离子体放电反应,将CO₂还原成CO。

[0010] 优选的,所述光催化剂为钙钛矿与氧化物形成的复合物。

[0011] 优选的,所述钙钛矿与氧化物的复合物为Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃。

[0012] 优选的,所述钙钛矿与氧化物形成的复合物中Cs₂AgBiBr₆和Al₂O₃的质量比为2:5。

[0013] 优选的,所述光催化剂的用量为0.01g。

[0014] 优选的,所述等离子体催化装置为介质阻挡放电等离子体装置。

[0015] 优选的,所述等离子体催化装置的电源功率为60W。

[0016] 优选的,所述CO₂的通入速率为50mL/min。

[0017] 优选的,所述通入CO₂并进行等离子体放电反应的时间为10min。

[0018] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法,该方法中等离子体可以改变光催化剂表面物化性质,并为表面反应引入高化学活性物种,从而改变光催化剂表面的吸附、扩散、反应和脱附路径;纳米复合光催化剂分布均匀且不易团聚,比传统化学方法获得的光催化剂具有更强的催化活性;光催化剂能够改变等离子体放电方式,优化反应选择性,通过光催化反应有效利用等离子体中大量存在的光子能量,从而提升二氧化碳转化反应的整体效率。本发明工艺简单,操作简便,成本低,有益于工业化生产。

[0019] 该方法的原理是通过等离子体放电使二氧化碳分子部分电离,形成高能电子、离子、原子、激发态分子、自由基等高化学活性物种,促进二氧化碳气体在近室温条件下的高效转化利用;同时,光催化剂受到等离子体产生的高能电子、离子碰撞和光激发而产生电子-空穴对,使吸附在催化剂表面的含碳物种与电子、空穴发生氧化还原反应,从而进一步提升二氧化碳转化反应的整体效率。

[0020] 本发明的其他优点、目标和特征在某种程度上将在随后的说明书中进行阐述,并且在某种程度上,基于对下文的考察研究对本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可以从本发明的实践中得到教导。本发明的目标和其他优点可以通过下面的说明书来实现和获得。

附图说明

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作优选的详细描述,其中:

[0022] 图1为实施例1中流程图。

具体实施方式

[0023] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。需要说明的是,以下实施例中所提供的图示仅以示意方式说明本发明的基本构想,在不冲突的情况下,以下实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0024] 实施例1

[0025] 将0.01g光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃加入电源功率为60W的介质阻挡放电等离子体催化装置的反应腔室中,以50mL/min气体流速通入CO₂,并进行等离子体放电反应10min,将CO₂还原成CO(其流程图如图1所示),其中Cs₂AgBiBr₆和Al₂O₃质量比为2:5。

[0026] 对比例1

[0027] 将0.01g光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃加入到光催化测试设备(Labsolar-III, Beijing Perfect Light Technology Co.Ltd.China)中,光催化反应器预抽真空后以

50mL/min气体流速通入CO₂,保持气压在90Kpa,光照3h即可。

[0028] 对比例2

[0029] 将0.01g Al₂O₃加入到光催化测试设备(Labsolar-III,Beijing Perfect Light Technology Co.Ltd.China)中,光催化反应器预抽真空后以50mL/min气体流速通入CO₂,保持气压在90Kpa,光照3h即可。

[0030] 对比例3

[0031] 将实施例1中光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃去掉,其他步骤与实施例1相同。

[0032] 对比例4

[0033] 将实施例1中光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃换成非光催化剂Al₂O₃,其他步骤与实施例1相同。

[0034] 按照以下方法将实施例1与对比例1至对比例4的每分钟CO的产量进行对比测试。

[0035] 每分钟CO产量的测试计算方法:

[0036] 1.光催化中:光照3h后,气相色谱检测光催化反应器中一氧化碳的量,将产量平均到每分钟,即 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。

[0037] 2.等离子体光催化中:在持续通入二氧化碳并放电10min后,开始收集气体,将收集到的气体抽取100微升注入到气相色谱中,气相色谱检测出一氧化碳含量即为二氧化碳的转化率。转化率通过下述公式计算后得到每分钟的速率,即 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。

$$[0038] \quad \frac{C_{\text{CO}_2}(\%) \times \text{total flow rate}(\mu\text{L}/\text{min})}{22.4(\text{L}/\text{mol})} = V(\mu\text{mol}/\text{min})$$

[0039] 其中,total flow rate为通入CO₂的流速。

[0040] 各方法转化CO₂的数据如表1。

[0041] 表1各方法转化CO₂的数据

[0042]

试样	CO 产量 ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
实施例 1	3.99×10^4
对比例 1	4.90×10^{-4}
对比例 2	0
对比例 3	3.31×10^4
对比例 4	3.75×10^4

[0043] 由表1中数据可得到如下结论:

[0044] (1) 从对比例1、对比例2与实施例1的每分钟CO产量的数据可以看出,对比例1中光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃在光催化测试设备中转化CO₂,CO产量为 $4.90 \times 10^{-4} \mu\text{mol}/\text{min}$,对比例2中Al₂O₃在光催化测试设备中转化CO₂,CO产量为0,实施例1中光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃在介质阻挡放电等离子体催化装置中转化CO₂,CO产量为 $3.99 \times 10^4 \mu\text{mol}/\text{min}$,实施例1中的CO产量明显高于对比例1、对比例2,这说明光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃实现了与介质阻挡放电等离子体催化装置的协同作用,可以大大地提高CO₂转化成CO。

[0045] (3) 从对比例3、对比例4与实施例1的每分钟CO产量的数据可以看出,对比例3中介质阻挡放电等离子体催化装置转化CO₂,CO产量为 $3.31 \times 10^4 \mu\text{mol}/\text{min}$,对比例4中光催化剂Al₂O₃在介质阻挡放等离子体催化装置中转化CO₂,CO产量为 $3.75 \times 10^4 \mu\text{mol}/\text{min}$,实施例1中光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃在介质阻挡放电等离子体催化装置中转化CO₂,CO产量为 $3.99 \times 10^4 \mu\text{mol}/\text{min}$,实施例1中的CO产量高于对比例3、对比例4,这说明光催化剂Cs₂AgBiBr₆@Al₂O₃与介质阻挡放等离子体催化装置的协同作用,可以提高CO₂转化成CO。

[0046] (4) 由表1数据可知,实施例1至实施例2都具有高效率将CO₂转化成CO。

[0047] 综上所述,本发明提供了一种等离子体与光催化剂协同转化二氧化碳的方法,该方法中等离子体可以改变光催化剂表面物化性质,并为表面反应引入高化学活性物种,从而改变光催化剂表面的吸附、扩散、反应和脱附路径;纳米复合光催化剂分布均匀且不易团聚,比传统化学方法获得的光催化剂具有更强的催化活性;光催化剂能够改变等离子体放电方式,优化反应选择性,通过光催化反应有效利用等离子体中大量存在的光子能量,从而提升二氧化碳转化反应的整体效率。本发明工艺简单,操作简便,成本低,有益于工业化生产。

[0048] 该方法的原理是通过等离子体放电使二氧化碳分子部分电离,形成高能电子、离子、原子、激发态分子、自由基等高化学活性物种,促进二氧化碳气体在近室温条件下的高效转化利用;同时,光催化剂受到等离子体产生的高能电子、离子碰撞和光激发而产生电子-空穴对,使吸附在催化剂表面的含碳物种与电子、空穴发生氧化还原反应,从而进一步提升二氧化碳转化反应的整体效率。

[0049] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

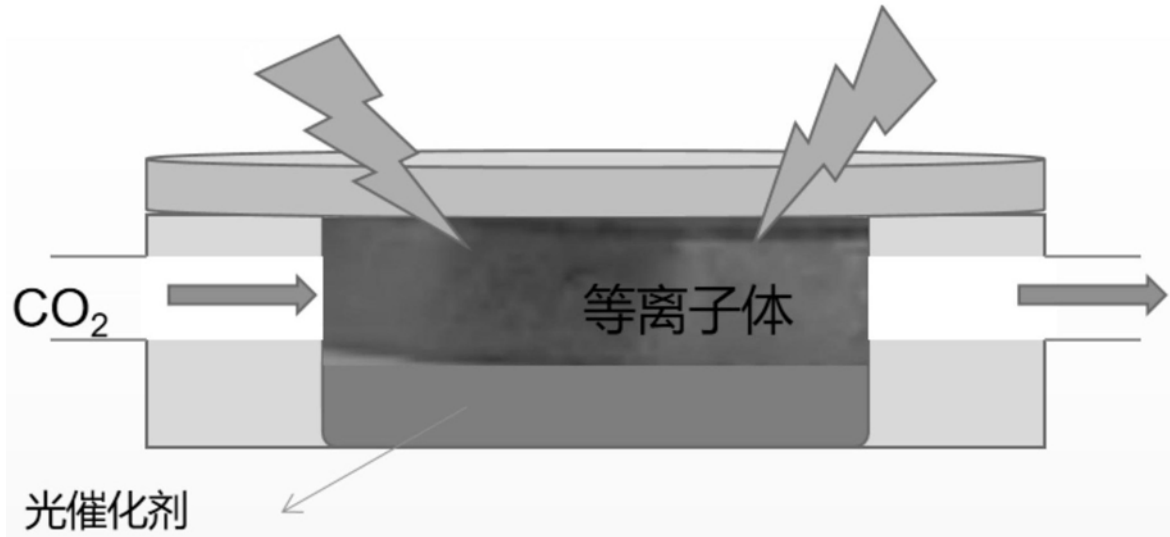


图1