

# 煅烧温度对于WO<sub>3</sub>光催化CO<sub>2</sub>耦合CH<sub>3</sub>OH制备DMC性能影响

何泽雄, 陈 鹭, 夏宇宙, 陈 峰\*

宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

收稿日期: 2025年4月18日; 录用日期: 2025年6月3日; 发布日期: 2025年6月11日

## 摘要

光催化技术可以在光能的驱动下转化CO<sub>2</sub>获得高附加值的化学品, 被视为发展可再生能源极具潜力的技术手段。WO<sub>3</sub>由于其良好的光吸收性能和化学稳定性被广泛用于与光催化研究领域。本文采用水热法结合高温煅烧制备了系列WO<sub>3</sub>半导体材料, 探究合成温度对于WO<sub>3</sub>光催化CO<sub>2</sub>耦合CH<sub>3</sub>OH制备碳酸二甲酯(DMC)性能的影响。研究表明, 不同煅烧温度均成功制备得到了WO<sub>3</sub>半导体材料。得到的样品表现为不规则块状形貌。WO<sub>3</sub>-500℃具有更高的氧缺陷浓度和更大的比表面积, 进而表现出最佳的光催化反应活性, DMC的产率为2.25 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

## 关键词

WO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>转化, 碳酸二甲酯, 光催化

# Effect of Calcination Temperature on the Performance of WO<sub>3</sub> in Photocatalytic CO<sub>2</sub> Coupled with CH<sub>3</sub>OH to DMC

Zexiong He, Lu Chen, Yuzhou Xia, Feng Chen\*

School of New Energy and Materials, Ningde Normal University, Ningde Fujian

Received: Apr. 18<sup>th</sup>, 2025; accepted: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2025; published: Jun. 11<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

Photocatalytic conversion CO<sub>2</sub> into high value-added chemicals is regarded as a promising technical means for the development of renewable energy. WO<sub>3</sub> is widely used in the field of photocatalysis

\*通讯作者。

due to its good light absorption performance and chemical stability. In this paper, a series of  $\text{WO}_3$  semiconductor materials were prepared by hydrothermal method combined with high-temperature calcination, and the effect of synthesis temperature on the performance of  $\text{WO}_3$  photocatalytic  $\text{CO}_2$  coupled with  $\text{CH}_3\text{OH}$  into dimethyl carbonate (DMC) was explored. The results showed that  $\text{WO}_3$  semiconductor materials were successfully prepared at different calcination temperatures. The resulting sample exhibits an irregular block topography.  $\text{WO}_3$ -500°C exhibited the best photocatalytic activity with a higher oxygen defect concentration and a larger specific surface area, with a yield of 2.25  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  of DMC.

## Keywords

$\text{WO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  Conversion, DMC, Photocatalyst

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来  $\text{CO}_2$  的大量排放导致全球温室效应加剧,  $\text{CO}_2$  的减排与利用成为众多领域的研究焦点[1]-[3]。科学家们不断探索将  $\text{CO}_2$  转化为有用化学品的新方法, 以实现资源的有效利用和环境的可持续发展。 $\text{CO}_2$  和  $\text{MeOH}$  为原料直接合成碳酸二甲酯(DMC)是一种原子利用率高、副产物(主要是水)纯净的 DMC 生产技术路线[4]。其中, DMC 是一种绿色化工原料, 被广泛用于燃料添加剂、合成树脂以及锂离子电池中的电解质。该路线不仅工艺简单, 且符合绿色化学理念, 因此受到众多研究者的关注[5]-[7]。

目前,  $\text{CO}_2$  和  $\text{MeOH}$  合成 DMC 主要通过热催化途径实现, 反应温度在 140°C~200°C, 该过程需要消耗大量的能量[8]-[11]。光催化则可以在相对温和的条件下, 以太阳光为驱动力, 实现 DMC 的直接合成, 被认为是一种更具潜力的技术。尽管研究者们已经开发了诸多光催化剂, 但催化效率仍不够理想, 在一定程度上限制了其在实际应用中的推广[12]-[14]。这主要归因于光催化剂的光吸收性能差以及光生载流子复合严重。此外,  $\text{CO}_2$  分子超高的化学稳定性也是限制光催化 DMC 合成效率的关键因素之一。克服以上难点的关键在于设计制备高效的光催化剂。

在目前已报道的众多光催化材料中,  $\text{WO}_3$  因具有化学稳定性高、绿色环保、无毒无害、抗光腐蚀性好、光生空穴氧化能力强等优点, 在光催化领域中具有巨大的研究潜力[15]-[17]。尽管  $\text{WO}_3$  显示出良好的光催化特性, 但  $\text{WO}_3$  的导带位置较低, 还原能力较弱, 导致光生电子不能被及时消耗, 光生电子-空穴对易高度复合, 使得光催化效率受到严重的限制。目前有大量通过对  $\text{WO}_3$  进行改性、修饰, 进一步提高  $\text{WO}_3$  的光催化活性的工作, 包括化学计量调节、选择性元素掺杂、形貌调控、负载金属、构建同质结及与其他半导体耦合形成异质结材料等。缺陷位点的构建对于提高催化剂的光吸收性能以及  $\text{CO}_2$  的吸附活化具有多重意义[18]-[21]。一方面, 缺陷态的引入可以诱导缺陷能级的产生, 进而在一定程度上较小半导体材料的禁带宽度, 提高光吸收能力; 另一方面, 非金属缺陷(氧缺陷、硫缺陷等)的引入, 促进富电子活性位点的暴露, 有利于惰性  $\text{CO}_2$  分子的吸附和活化。

基于此, 本论文通过高温诱导表面缺陷手段, 在不同温度下合成系列  $\text{WO}_3$  半导体材料, 重点探究合成温度对于  $\text{WO}_3$  物化性质和光催化性能的影响。利用 XRD、SEM、i-t、EIS、DRS 等测试方法对材料的结构、形貌进行表征, 并研究其光催化  $\text{CO}_2$  耦合  $\text{CH}_3\text{OH}$  制备碳酸二甲酯(DMC)性能。

## 2. 实验部分

### 1) 催化剂的制备

称取 1 g 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解于 20 mL 的超纯水中，后加入 50 mL 浓度为 2 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶液，搅拌 0.5 h 移至 100 mL 不锈钢高压反应釜中，置于 180°C 恒温鼓风干燥箱中反应 6 h。用水离心洗涤沉淀至离子浓度小于 10 ppm，置于 60°C 的电热真空干燥箱中烘干。

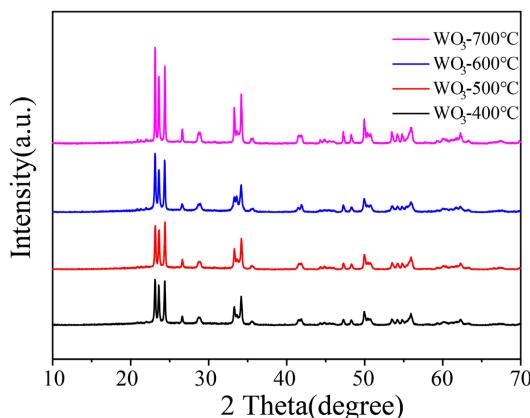
将烘干后的样品装入坩埚中，置于马弗炉中在空气下分别 400°C、500°C、600°C、700°C 煅烧 3 h，得到的样品标记为  $\text{WO}_3$ -400°C、 $\text{WO}_3$ -500°C、 $\text{WO}_3$ -600°C、 $\text{WO}_3$ -700°C。

### 2) 催化反应

称取 40 mg 光催化剂加入 40 mL 甲醇，然后在超声波清洗机中进行 5 分钟的超声处理，以确保样品充分分散，转移至聚四氟乙烯内衬中。将聚四氟乙烯内衬装配到高温高压反应釜中，通入高纯度二氧化碳，并保持压力恒定为 1.2 MPa。启动磁力搅拌仪，将温度升至 110°C。开启氘灯(北京 PerfectlightCo, Beijing, 300 W, 420 nm)，进行 4 小时的光催化高温高压反应。结束后，使用针滤器过滤溶液中的光催化剂，并利用气相色谱仪(安捷伦 7890B)分析溶液中 DMC 的产率。

## 3. 结果与讨论

通过 XRD 测试表征所合成样品的晶体结构。如图 1 所示，所有样品的衍射峰均能与  $\text{WO}_3$  标准谱图 (JCPDS: 20-1324) 相匹配，证明成功的制备出了  $\text{WO}_3$ 。样品衍射图谱显示其均为单斜相。系列  $\text{WO}_3$  在  $2\theta = 22.4^\circ, 23.3^\circ, 24.5^\circ, 27.1^\circ, 34.5^\circ, 42.9^\circ$  和  $51.9^\circ$  等处的衍射峰表现出较高的衍射强度，并且峰强锐利，表现出较高结晶度。

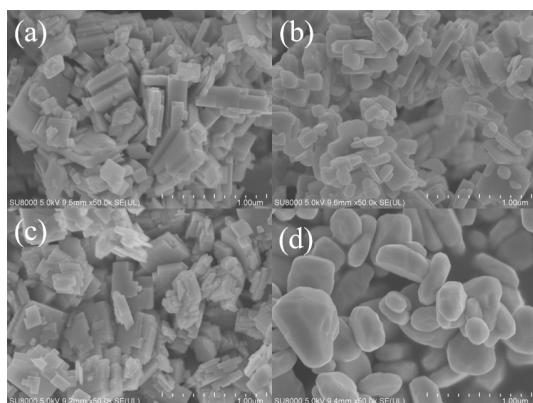


**Figure 1.** XRD pattern of samples  
**图 1.** 样品的 XRD 图谱

通过 SEM 对  $\text{WO}_3$  进行形貌表征，结果如图 2 所示。所合成的  $\text{WO}_3$  均表现为不规则块状形貌，不同温度下合成的样品颗粒尺寸存在一定差异。其中， $\text{WO}_3$ -400°C 的颗粒主体分布在 0.3~0.75 μm 之间； $\text{WO}_3$ -500°C 的颗粒主体分布在 0.15~0.5 μm 之间； $\text{WO}_3$ -600°C 的颗粒主体分布在 0.2~0.5 μm 之间； $\text{WO}_3$ -700°C 的颗粒主体分布在 0.5~0.75 μm 之间。以上结果表明， $\text{WO}_3$ -500°C 微粒体积更小，增大了  $\text{WO}_3$  的光学吸收面积，这可能有利于其表现出更好的光催化性能。

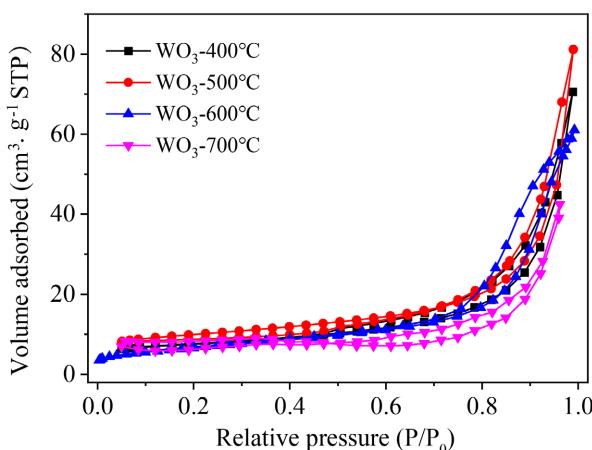
进一步通过  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附等温线分析系列  $\text{WO}_3$  样品的比表面积。结果如图 3 所示，所合成的在高压区均表现出 H3 型迟滞环和 IV 型吸附 - 脱附等温线，这是多孔材料的典型特性。 $\text{WO}_3$ -400°C、 $\text{WO}_3$ -

500 °C、WO<sub>3</sub>-600 °C 和 WO<sub>3</sub>-700 °C 的比表面积分别为 25.8、28.7、20.3 和 15.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。其中，WO<sub>3</sub>-500 °C 表现出最大的比表面积，有利于暴露更多的活性位点，与 SEM 测试结果相一致。



**Figure 2.** SEM images of samples: (a) WO<sub>3</sub>-400 °C; (b) WO<sub>3</sub>-500 °C; (c) WO<sub>3</sub>-600 °C; (d) WO<sub>3</sub>-700 °C

**图 2.** 样品的扫描电镜图：(a) WO<sub>3</sub>-400 °C；(b) WO<sub>3</sub>-500 °C；(c) WO<sub>3</sub>-600 °C；(d) WO<sub>3</sub>-700 °C

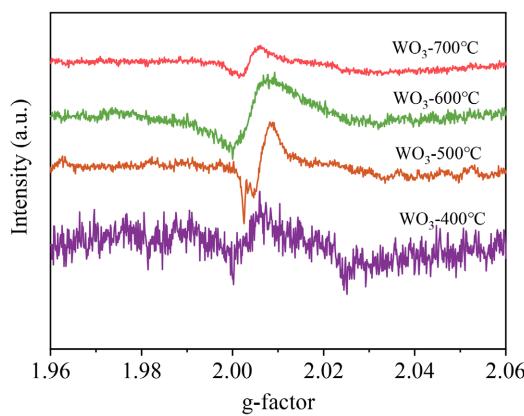


**Figure 3.** Nitrogen adsorption-desorption isothermal curve of WO<sub>3</sub> sample

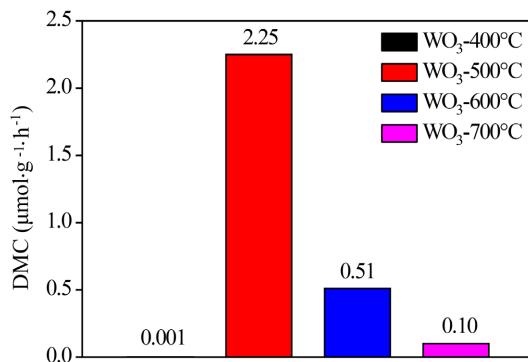
**图 3.** WO<sub>3</sub> 样品的氮气吸附 - 脱附等温曲线

采用电子顺磁共振(EPR)测试对于样品表面缺陷状态进行表征，结果如图 4 所示。所有样品在 g 因子为 2.003 左右均呈现出响应信号，其归属于氧缺陷的特征峰，表明不同合成温度得到的 WO<sub>3</sub> 样品表面均存在氧缺陷。其中，WO<sub>3</sub>-500 °C 表现出最强的信号值，表明其氧缺陷浓度最高，这可能有利于 CO<sub>2</sub> 分子的吸附活化。

以光催化还原 CO<sub>2</sub> 为探针反应，考察样品的催化性能。如图 5 所示，不同温度下所合成 WO<sub>3</sub> 的光催化性能表现出显著差异。WO<sub>3</sub>-400 °C 的光催化性能较低，仅有微量 DMC 产物被检测到。随着煅烧温度的升高，WO<sub>3</sub> 的 DMC 产率表现为先上升后下降的趋势，其中 DMC 在 WO<sub>3</sub>-500 °C 的产率达到最高，为 2.25 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。这可能归因于其具有更大的比表面积，有利于暴露更多的活性位点。过高的合成温度使颗粒之间的堆积严重，比表面积减小进而导致其活性降低。

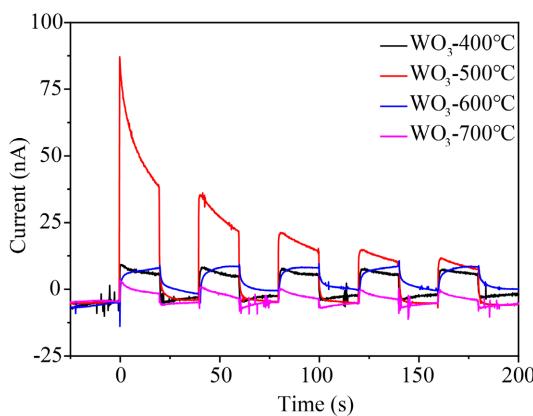


**Figure 4.** EPR test chart of samples  
**图 4.** 样品的 EPR 测试图



**Figure 5.** DMC yield comparison chart of series WO<sub>3</sub>  
**图 5.** 系列 WO<sub>3</sub> 的 DMC 产率对比图

为了分析半导体/电解质界面上，光生空穴和光生电子的转移速度、传递速度，在一定时间打开和关闭周期氙灯的照射下，测试 WO<sub>3</sub> 对光照的反应速度和响应速度，绘制得到瞬态光电流图谱，结果如图 6 所示。在光照打开的情况下，WO<sub>3</sub>-500°C 的光电流最大，表明其光生空穴和光生电子的传递速度和转移效率高，这可能是其表现出更高光催化 DMC 合成效率的原因。



**Figure 6.** Transient photocurrent spectrum  
**图 6.** 瞬态光电流图谱

## 4. 结论

本文采用水热法结合高温煅烧制备了系列  $\text{WO}_3$  半导体材料。不同煅烧温度对于  $\text{WO}_3$  的比表面积大小和表面氧缺陷浓度影响显著。其中, 500℃条件下合成的  $\text{WO}_3$ -500℃相对于其他样品, 表现出更高的氧缺陷浓度和更大的比表面积, 有利于暴露更多的反应活性位点, 促进  $\text{CO}_2$  分子的吸附活化。电化学测试结果表明,  $\text{WO}_3$ -500℃具有更高的光吸收性能和光电响应强度。进而,  $\text{WO}_3$ -500℃表现出最佳的光催化  $\text{CO}_2$  耦合  $\text{CH}_3\text{OH}$  制备碳酸二甲酯(DMC)反应活性, DMC 的产率为  $2.25 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

## 基金项目

大学生创新创业训练项目(S202410398013)。

## 参考文献

- [1] Lin, H., Luo, S., Zhang, H. and Ye, J. (2022) Toward Solar-Driven Carbon Recycling. *Joule*, **6**, 294-314. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.01.001>
- [2] Pan, Q., Wu, Y., Su, X., Yin, Y., Shi, S., Oderinde, O., et al. (2023) A Review on the Recent Development of Bismuth-Based Catalysts for  $\text{CO}_2$  Photoreduction. *Journal of Molecular Structure*, **1294**, Article 136404. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136404>
- [3] 马占峰. 长余辉材料应用于全天候光催化还原  $\text{CO}_2$  的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2023.
- [4] 魏振浩, 黄益平, 倪泽雨, 等. 直接法合成碳酸二甲酯的催化剂研究进[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2023, 45(3): 237-247.
- [5] 邓志勇, 王馨雨, 刘源, 等.  $\text{CO}_2$  和甲醇直接合成碳酸二甲酯催化剂研究进展[J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2022, 47(5): 1-7.
- [6] 王玮. 氧化铈催化  $\text{CO}_2$  和甲醇直接反应合成碳酸二甲酯[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2011.
- [7] Salusso, D., Grillo, G., Manzoli, M., et al. (2023)  $\text{CeO}_2$  Frustrated Lewis Pairs Improving  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  Conversion to Monomethyl Carbonate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 15396-15408.
- [8] Marciniak, A.A., C. S. Santos, E., Caraballo-Vivas, R.J., Alves, O.C., Maia da Costa, M.E.H., Garcia, F., et al. (2023)  $\text{CeO}_2$ -Decorated A- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanorings for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from  $\text{CO}_2$  and Methanol. *Energy & Fuels*, **38**, 628-636. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03050>
- [9] Hou, G., Wang, Q., Xu, D., Fan, H., Liu, K., Li, Y., et al. (2024) Dimethyl Carbonate Synthesis from  $\text{CO}_2$  over  $\text{CeO}_2$  with Electron-Enriched Lattice Oxygen Species. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202402053. <https://doi.org/10.1002/anie.202402053>
- [10] Darbha, S. (2016) Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from  $\text{CO}_2$  and Methanol over  $\text{CeO}_2$  Catalysts of Different Morphologies. *Journal of Chemical Sciences*, **128**, 957-965. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1094-0>
- [11] Tian, L., Tan, Z., Wang, Q., Liao, Y., Chou, J., Wu, J., et al. (2023) Cerium Coordination-Dependent Surface Intermediates Regulate Activity in Dimethyl Carbonate Synthesis from  $\text{CO}_2$  and Methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **336**, Article 122914. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122914>
- [12] Ren, Y., Foo, J.J., Zeng, D. and Ong, W. (2022)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -Based Nanostructures in Artificial Photosynthesis: Insights into Photocatalytic Reduction toward Sustainable Energy Production. *Small Structures*, **3**, Article 2270033. <https://doi.org/10.1002/sstr.202270033>
- [13] Du, J., Shi, H., Wu, J., Li, K., Song, C. and Guo, X. (2023) Interface and Defect Engineering of a Hollow  $\text{TiO}_2$ @ $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  Heterojunction for Highly Enhanced  $\text{CO}_2$  Photoreduction Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 2531-2540. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06693>
- [14] Chen, K., Wang, X., Li, Q., Feng, Y., Chen, F. and Yu, Y. (2021) Spatial Distribution of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  Nanosheets on G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Microtubes Promotes Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **418**, Article 129476. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129476>
- [15] Shandilya, P., Sambyal, S., Sharma, R., Mandyal, P. and Fang, B. (2022) Properties, Optimized Morphologies, and Advanced Strategies for Photocatalytic Applications of  $\text{WO}_3$  Based Photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **428**, Article 128218. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128218>
- [16] Liao, M., Su, L., Deng, Y., Xiong, S., Tang, R., Wu, Z., et al. (2021) Strategies to Improve  $\text{WO}_3$ -Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Materials Science*, **56**, 14416-14447.

<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06202-8>

- [17] Xu, A., Zhang, Y., Fan, H., Liu, X., Wang, F., Qu, X., et al. (2024) WO<sub>3</sub> Nanosheet/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> S-Scheme Heterojunctions for Enhanced CO<sub>2</sub> Photoreduction. *ACS Applied Nano Materials*, **7**, 3488-3498. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c00147>
- [18] 郝亮, 张慧娜, 闫建成, 等. 氧空位缺陷对光催化活性的影响及其机制[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(5): 1-13+72.
- [19] Wang, Y., Chen, T., Chen, F., Tang, R. and Huang, H. (2022) Metal-Induced Oxygen Vacancies on Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for Efficient CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Science China Materials*, **65**, 3497-3503. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2093-x>
- [20] 成海英, 张磊, 张家辉, 等. TiO<sub>2</sub> 的氧空位调控及其超声协同光催化性能研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2023, 45(4): 620-627.
- [21] Wang, M., Shen, M., Jin, X., Tian, J., Zhou, Y., Shao, Y., et al. (2020) Mild Generation of Surface Oxygen Vacancies on CeO<sub>2</sub> for Improved CO<sub>2</sub> Photoreduction Activity. *Nanoscale*, **12**, 12374-12382. <https://doi.org/10.1039/d0nr00717j>