

Pd/WO₃复合材料的制备及其光催化CO₂耦合CH₃OH制备DMC性能研究

张佳城, 夏宇宙, 梁若雯

宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

收稿日期: 2025年5月16日; 录用日期: 2025年6月19日; 发布日期: 2025年6月30日

摘要

本论文采用水热法, 以钨酸钠制备了六方相三氧化钨纳米半导体材料。采用硼氢化钠还原方法将贵金属Pd以不同比例负载到WO₃催化剂上, 分别制备出0.5% Pd/WO₃、1% Pd/WO₃、1.5% Pd/WO₃复合材料。通过XRD和SEM对其结构和形貌进行了表征。以CH₃OH耦合CO₂制备碳酸二甲酯(DMC)为探针反应, 探究其光催化性能。研究表明, 成功制备得的WO₃半导体材料, 经过Pd金属复合的光催化剂表现出更高的光催化CO₂转化活性, 负载Pd金属的WO₃的光催化性能显著高于纯WO₃。其中, 0.5% Pd/WO₃的DMC产率最高, 为3.52 μg·g⁻¹, 是WO₃样品的5.6倍。DRS和电化学测试结果表明提高的性能来源于Pd/WO₃更高的光吸收性能和光电响应强度。

关键词

WO₃, 光催化, 复合材料, DMC

Preparation of Pd/WO₃ Composite and Its Photocatalytic Properties for Preparation of DMC by CO₂ Coupled with CH₃OH

Jiacheng Zhang, Yuzhou Xia, Ruowen Liang

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

Received: May 16th, 2025; accepted: Jun. 19th, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

In this paper, hexagonal tungsten trioxide semiconductor materials were prepared by hydrothermal method with sodium tungstate as the precursor. The precious metal Pd was loaded onto WO₃ via

the sodium borohydride reduction method. The 0.5% Pd/WO₃, 1% Pd/WO₃, 1.5% Pd/WO₃ composites were synthesized. The structure and morphology of the obtained samples were characterized by XRD and SEM. The photocatalytic activity of the as prepared samples were evaluated by CO₂ coupled with CH₃OH into dimethyl carbonate (DMC). The results showed that the loading of Pd onto WO₃ can significantly improve the photocatalytic performance. 0.5% Pd/WO₃ show the highest DMC yield of 3.52 μg·g⁻¹, which was 5.6 times higher than that of WO₃ sample. The results of DRS and electrochemical measurements suggested that the improved performance originated from the higher light absorption performance and photoelectric response intensity of Pd/WO₃.

Keywords

WO₃, Photocatalyst, Composites, DMC

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

伴随全球工业化进程加速推进，二氧化碳排放规模呈爆发式增长。国际能源署(IEA)数据显示，2022年全球二氧化碳排放量突破 368 亿吨，创下历史峰值[1]。

二氧化碳作为典型的温室气体，同时也是极具潜力的碳基资源。通过技术手段将二氧化碳转化为高价值化学品，既能有效减少其在大气中的累积，又能实现资源的循环利用，这一过程不仅是二氧化碳减排与资源化利用的关键路径，更是助力“双碳”战略目标达成的核心举措。目前，CO₂已被广泛用于合成甲烷、甲醇、乙醇、甲酸、二甲醚和碳酸二甲酯等具有高附加值的化学产品[2]。碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)在化工领域应用广泛，常作为有机合成反应的关键中间体，同时也是锂离子电池电解质及燃料添加剂的重要成分。以二氧化碳与甲醇为原料合成碳酸二甲酯的工艺，具有原子利用率达 100%、生产过程安全性强、符合绿色化学理念等显著优势，被视为最具前景的碳酸二甲酯制备路径，有力推动了化工产业的可持续发展[3]-[5]。但 CO₂分子中的碳氧双键键能较高，在反应过程中不易活化，导致 DMC 收率低，因此需要开发合适的催化剂降低反应能垒。

诸多研究成果显示，从热力学角度分析，二氧化碳与甲醇直接合成碳酸二甲酯(DMC)的反应难以自发进行。Sun 等[6]对该反应的热力学进行了计算，研究数据显示，在 298 K 标准状态下，该反应的标准自由能变 $\Delta_r G_m$ 达到 26.21 kJ/mol，表明反应无法自发进行。而当反应条件调整至温度高于 333 K、压力处于 5~10 MPa 区间时，自由能变 $\Delta_r G_m$ 降至小于等于 0，此时反应具备了自发进行的热力学条件。Turpeinen 等[7]研究显示，直接法合成碳酸二甲酯(DMC)的反应存在显著热力学限制，其平衡常数 K_p 与二氧化碳平衡转化率均处于较低水平。实验数据表明，降低反应温度并提升压力虽能推动反应正向进行，但仍需革新反应机制，才能实现二氧化碳与甲醇的高效转化。同时，二氧化碳分子固有极强的化学惰性，成为制约光催化合成 DMC 效率提升的核心瓶颈。突破上述技术难题的核心策略，在于开发具备优异性能的光催化材料，通过优化催化剂的结构与活性位点，为反应创造更有利的动力学条件。近年来，三氧化钨(WO₃)因其卓越的光稳定性和可见光响应特性，化学稳定性高、绿色环保、无毒无害以及抗光腐蚀性好等特点逐渐吸引了研究者的广泛关注。然而，WO₃本身导带位置较低，这在一定程度上限制了光生载流子的有效分离，进而影响了其光催化活性[8]。因此，如何进一步提升氧化钨(WO₃)的光催化性能，已成为当前研究的焦点与难点。

借助助催化剂的负载,可对 WO_3 的表面性质进行改性,从而增强该光催化剂在催化过程中的反应活性、选择性,并延长其使用寿命。助催化剂通过降低反应活化能、优化电子传输通道,与非均相材料复合后,能够强化光催化剂中载流子的迁移效率,减少光生电子和空穴的复合几率,提升催化性能[9],在众多助催化剂类别中,贵金属往往具备较低的费米能级特性,这使得它们在光催化反应过程中能够充当高效的电子导体与电子捕获中心,显著提升半导体光催化剂对光生载流子的分离效能。

基于,本论文通过 NaBH_4 还原法制备得到系列 Pd/WO_3 复合光催化剂。重点探究 Pd 修饰量对于 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 CO_2 耦合 CH_3OH 制备碳酸二甲酯(DMC)性能。

2. 实验部分

1) WO_3 样品的制备

称取 0.5 g (1.516 mmol)的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 g (1.665 mmol)尿素,溶于 33 mL 的超纯水中,并加入 0.43 mL 浓盐酸溶液,得到澄清淡黄色的钨酸溶胶。在高压反应釜中 140°C 下水热反应 18 h。用蒸馏水离心洗净产物,使离子溶度小于 10 ppm。将产物放置在 60°C 下干燥 12 h,取出样品标记为 WO_3 。

2) Pd/WO_3 样品的制备

取 0.08 g WO_3 于坩锅中,分别按比例滴加 Pd 溶液(40 μL , 80 μL , 120 μL)。充分搅拌混匀后加热,滴加硼氢化钠(NaBH_4)溶液。样品烘干后,用蒸馏水离心洗净产物,使离子溶度小于 10 ppm。放置于 -10°C 环境中冷冻 2 小时后,置于冷冻真空干燥箱中干燥 12 小时,分别标记样品为 0.5% Pd/WO_3 、1% Pd/WO_3 、1.5% Pd/WO_3 。

3) 催化性能测试

称取 50 mg 光催化剂,加入 30 mL 甲醇,将聚四氟乙烯内衬装入高温高压反应釜中,通入高纯度 CO_2 ,并保持压力恒定为 1.4 MPa,加热至 150°C 。打开氙灯,使用 420 nm 滤光片,进行 8 h 光催化高温高压反应后,用气相色谱仪分析溶液中 DMC 产率。

3. 结果与讨论

如图 1 为 WO_3 及复合 Pd/WO_3 光催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD)图。所有样品的衍射峰均与 WO_3 标准图谱(JCPDS#33-1387)的衍射峰相一致,说明制备得到样品均为六方相型 WO_3 。其中 0.5% Pd/WO_3 衍射峰强度最大,表明其结晶程度最高,晶粒生长最完全。

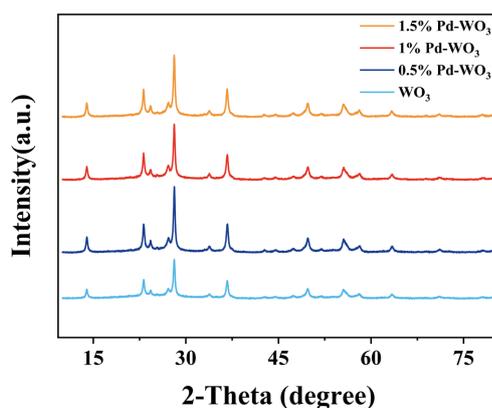


Figure 1. The XRD of WO_3 and Photocatalytic Pd/WO_3
图 1. WO_3 及复合 Pd/WO_3 光催化剂的 XRD 图谱

通过 SEM 对材料进行微观形貌表征, 结果如图 2 所示。从图可以看出, 制备出的六方相 WO_3 均表现为不规则块状形貌。Pd 修饰对 WO_3 的形貌无显著影响。

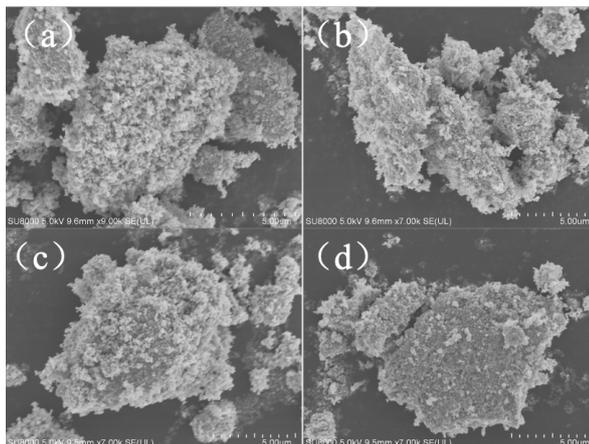


Figure 2. The SEM images of: (a) WO_3 ; (b) 0.5% Pd/ WO_3 ; (c) 1% Pd/ WO_3 ; (d) 1.5% Pd/ WO_3

图 2. 样品的扫描电镜图: (a) WO_3 ; (b) 0.5% Pd/ WO_3 ; (c) 1% Pd/ WO_3 ; (d) 1.5% Pd/ WO_3

利用 DRS 测试样品的光吸收性能, 紫外可见漫反射光谱结果如图 3 所示。 WO_3 在负载贵金属 Pd 后, 在可见光范围内, Pd/ WO_3 复合材料的光吸收强度均比纯 WO_3 高, 且随着 Pd 负载量的提高, 其吸收性能增强, 说明加入负载 Pd 金属后能促进 WO_3 的可见光吸收性能。

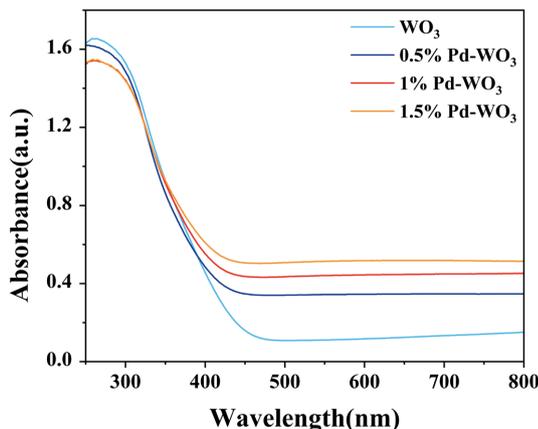


Figure 3. The DRS spectrum of the obtained WO_3 and Pd/ WO_3 photocatalytic samples

图 3. WO_3 及复合 Pd/ WO_3 光催化剂的吸收光谱图

以光催化还原 CO_2 为 DMC 为探针反应, 考察样品的催化性能。如图 4, 对于纯 WO_3 , 其 DMC 产率为 $0.63 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。引入 Pd 助催化剂后, 0.5% Pd/ WO_3 的 DMC 产率最高, 为 $3.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 WO_3 样品的 5.6 倍。表明 WO_3 表面适宜的 Pd 浓度能有效促进 CO_2 还原性能的提高。

在一定时间内, 氙灯以 20 秒开启、20 秒关闭的周期进行照射。测试样品在可见光下的瞬时光电流响应活性, 绘制得到瞬态光电流图谱如图 5 所示。由图可知所有的光电极对明暗变化均具有光响应活性。其中 0.5% Pd/ WO_3 的光响应活性最强, 明显强于纯 WO_3 。说明其在光催化时电子-空穴的分离效率更高。

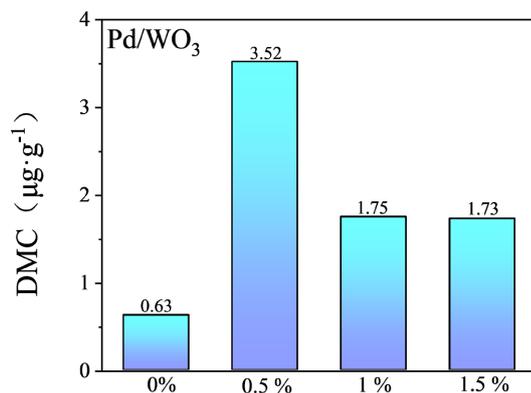


Figure 4. The photocatalytic performance of the as prepared WO₃ and Pd/WO₃ for generation of DMC

图 4. WO₃ 及复合 Pd/WO₃ 光催化剂的 DMC 产率图

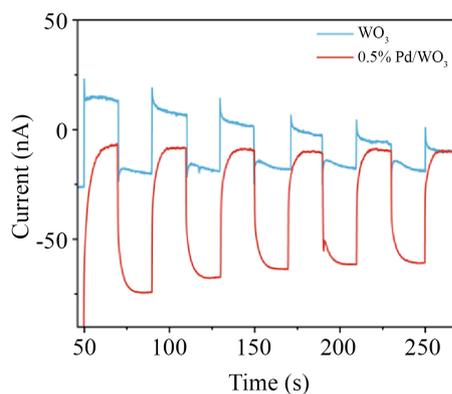


Figure 5. Transient photocurrent spectrum

图 5. 瞬态光电流图谱

为了进一步研究光催化的性能差异, 本实验对制备的光电极进行电化学交流阻抗谱测试。纯 WO₃ 以及不同含量的 Pd/WO₃ 光电极的交流阻抗图谱如图 6 所示。相同实验条件下, 0.5% Pd/WO₃ 对应的圆弧半径更小, 说明其导电性更强, 电阻更小, 表明其电子 - 空穴的迁移速率更快, 具有最高的光催化反应活性。

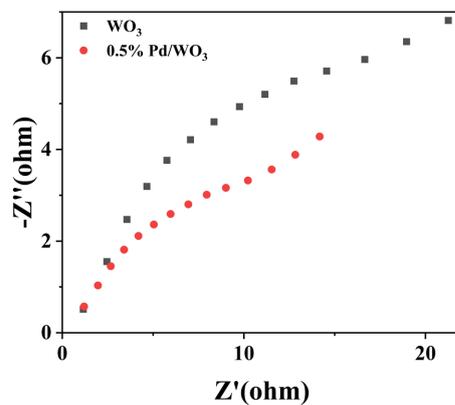


Figure 6. AC impedance spectrum

图 6. 交流阻抗图谱

4. 结论

本文采用水热法制备 WO_3 半导体材料并利用硼氢化钠的还原性将 Pd 助催化剂修饰到 WO_3 上制备出 Pd/ WO_3 复合材料。Pd 的引入能显著提高复合催化剂的可见光吸收能力以及促进光生载流子的迁移与分离。进而, 0.5% Pd/ WO_3 复合材料表现出最佳性能, DMC 的产率为 $3.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 WO_3 样品的 5.6 倍。

参考文献

- [1] 戴厚良, 苏义脑, 刘吉臻, 等. 碳中和目标下我国能源发展战略思考[J]. 石油科技论坛, 2022, 41(1): 1-8.
- [2] Modak, A., Bhanja, P., Dutta, S., Chowdhury, B. and Bhaumik, A. (2020) Catalytic Reduction of CO_2 into Fuels and Fine Chemicals. *Green Chemistry*, **22**, 4002-4033. <https://doi.org/10.1039/d0gc01092h>
- [3] 邓志勇, 王馨雨, 刘源, 等. 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.
- [4] Zhang, M., Xu, Y., Williams, B.L., Xiao, M., Wang, S., Han, D., *et al.* (2021) Catalytic Materials for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) from CO_2 . *Journal of Cleaner Production*, **279**, Article ID: 123344. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123344>
- [5] Zhou, S., Xu, E., Liu, K., Cui, S., Wang, H., Meng, H., *et al.* (2024) Regulation of Surface Oxygen Vacancies on Ce-Based Catalysts for Dimethyl Carbonate Direct Synthesis from CO_2 and CH_3OH . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **63**, 18783-18790. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01275>
- [6] Sun, W., Zheng, L., Wang, Y., Li, D., Liu, Z., Wu, L., *et al.* (2020) Study of Thermodynamics and Experiment on Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol over Yttrium Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**, 4281-4290. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06092>
- [7] Kabra, S.K., Turpeinen, E., Keiski, R.L. and Yadav, G.D. (2016) Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: A Thermodynamic and Experimental Study. *The Journal of Supercritical Fluids*, **117**, 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.039>
- [8] 邵梓桥, 毕恒昌, 谢晓, 等. 三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究[J]. 物理学报, 2018, 67(16): 310-319.
- [9] Zhang, G., Wu, H., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., *et al.* (2022) A Mini-Review on ZnIn_2S_4 -Based Photocatalysts for Energy and Environmental Application. *Green Energy & Environment*, **7**, 176-204. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.015>