

Pt、Cu 共改性 TiO₂ 选择性光催化还原 CO₂ 制 CH₄

李长华¹, 赵江婷², 熊 卓², 赵永椿²

(1. 国家能源集团江西发电有限公司, 江西 丰城 331100; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 光催化还原 CO₂ 是具有前景的可再生能源技术, 但由于光生电子-空穴对的快速复合和对可见光的有限利用, TiO₂ 表现出较低的光催化反应效率, 为了提高 TiO₂ 光催化还原 CO₂ 的效率, 用金属改性 TiO₂ 是一种有效的方式。笔者通过化学还原法将 Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒沉积在锐钛矿 TiO₂ 晶体表面, 系统研究了 Pt、Cu 共改性对 TiO₂ 光催化还原 CO₂ 性能的影响。光催化试验结果表明, Pt 沉积有利于生成 CH₄ 和 H₂, 而 Cu₂O 会抑制 H₂ 的生成, 且对 CH₄ 的选择性低于 Pt。Pt 和 Cu₂O 同时沉积在 TiO₂ 晶体上时, H₂ 的生成受到抑制, CO₂ 被选择性地还原为 CH₄, 选择性达 96.6%。催化剂表征结果表明, Pt 能捕获光生电子, 从而提高催化剂上的电子密度, 有利于多电子还原反应发生, 高选择性地生成 CH₄。Cu₂O 提高了催化剂对 CO₂ 的化学吸附能力, 同时对水的吸附能力较弱, 从而抑制 H₂ 的生成, 提高了光生电子对 CO₂ 还原的选择性。此外, 反应后的 Pt-Cu/TiO₂ 中 Cu₂O 几乎被完全还原为 Cu, 这可能是由于在光催化反应过程中, Pt 沉积可促进光生电子向 Cu₂O 迁移, 在 Cu₂O 还原为 Cu 的同时为光催化还原反应提供更多的电子, 有利于 CH₄ 的选择性生成。因此, Pt-Cu/TiO₂ 催化剂可将 CO₂ 选择性地还原为 CH₄。经 3 次循环试验, 催化剂的活性未降低, 具有良好的稳定性。

关键词: CO₂ 光催化还原; TiO₂; 选择性; 共沉积; CH₄

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)04-0162-06

Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ by Pt and Cu co-modified TiO₂

LI Changhua¹, ZHAO Jiangting², XIONG Zhuo², ZHAO Yongchun²

(1. National Energy Group Jiangxi Power Generation Corporation, Fengcheng 331100, China; 2. State Key Laboratory of

Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Photocatalytic reduction of CO₂ is a challenging renewable energy production technology. However, due to the rapid recombination of photogenerated electron hole pairs and the limited utilization of visible light, TiO₂ shows low photocatalytic reaction efficiency. In order to improve the efficiency of photocatalytic reduction of CO₂ by TiO₂, it is an effective way to modify TiO₂ by metal. In this paper, Pt and Cu₂O nanoparticles were co-deposited on the surface of TiO₂ nanocrystals by chemical reduction method. The influence of Pt and Cu co-modification on the photocatalytic reduction of CO₂ by TiO₂ was systematically studied. The experimental results show that Pt deposition tends to promote the production of CH₄ and H₂. However, Cu₂O can suppress H₂ production and exhibits lower CH₄ selectivity than that of Pt. Furthermore, after co-deposition of Pt and Cu₂O on TiO₂ crystal, the formation of H₂ is inhibited, and CO₂ is selectively converted to CH₄, with a selectivity of 96.6%. The characterization experiments and a series of photocatalytic reduction selectivity experiments show that Pt can not only capture the photogenerated electrons, but also improve the electron density on the catalyst, which is conducive to the multi-electron reduction reaction and the formation of CH₄ with high selectivity. Cu₂O enhances the chemical adsorption of CO₂ on TiO₂ and inhibits the adsorption of water, thus the formation of H₂ is inhibited and the selectivity of photogenerated electrons for CO₂ reduction is improved. In addition, Cu₂O in Pt-Cu/TiO₂ after the reaction is almost completely reduced to Cu, which may be caused by the process of photocatalytic reaction. Pt deposition can promote the transfer of photogenerated electrons to Cu₂O. This phenomenon can provide more electrons for the photocatalytic reduction while reducing Cu₂O to zero valent Cu, which is conducive to the selective generation of CH₄. Therefore, Pt-Cu/TiO₂ catalyst can selectively reduce CO₂ to CH₄. After three cycles of tests, the activity of the catalyst is not reduced and has good stability.

收稿日期: 2020-03-20; **责任编辑:** 张晓宁 **DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.20032011

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51706082, U1610110)

作者简介: 李长华(1986—), 男, 江西上饶人, 工程师, 主要从事电站污染物控制研究。E-mail: 174219053@qq.com。通讯作者: 熊卓, 讲师。E-mail: zxiong@hust.edu.cn

引用格式: 李长华, 赵江婷, 熊卓, 等. Pt、Cu 共改性 TiO₂ 选择性光催化还原 CO₂ 制 CH₄ [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 162-167.

LI Changhua, ZHAO Jiangting, XIONG Zhuo, et al. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ by Pt and Cu co-modified TiO₂ [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 162-167.



移动阅读

Key words: CO₂ photocatalytic reduction; TiO₂; selectivity; co-deposited; CH₄

0 引言

CO₂是导致全球变暖的主要温室气体之一。利用太阳能将 CO₂转化为可再生能源,不仅可减少 CO₂排放,还可提供有用的能源^[1-2]。自 1979 年 Inoue 等首次报道了半导体材料光催化还原 CO₂后, TiO₂由于其高稳定性、低成本和低毒性已成为最受欢迎的光催化剂之一^[3]。但由于光生电子-空穴对的快速复合和对可见光的有限利用, TiO₂表现出较低的光催化反应效率^[4]。此外, CO₂在 TiO₂表面的弱吸附也限制了 CO₂光催化还原的效率。

为了提高 TiO₂光催化还原 CO₂的效率,近年来报道了制备具有不同结构或形态的 TiO₂^[5]、用贵金属改性 TiO₂^[6],以及将 TiO₂与其他材料复合^[7]等方法。文献[8]研究表明, {101} 和 {001} 双晶面暴露的 TiO₂纳米晶体显示出较强的 CO₂光催化还原活性,这是由于其促进了光生电荷分别向 TiO₂的不同晶面转移,形成光生电荷空间分离,从而抑制了光生电子和空穴的复合。但同时,大部分方法也促进了水分解产生 H₂,使反应选择性仍较差。

Xie 等^[9]研究发现, MgO 可增强 CO₂的化学吸附能力, Pt 可提高催化剂的局部电子密度,因此 Pt-MgO/TiO₂提高了 CO₂光催化还原制 CH₄的选择性。Zhai 等^[10]制备了 Pt@Cu₂O/TiO₂核壳结构的催化剂,发现其在抑制水还原为 H₂的同时,促进了 CO₂的还原。Zhao 等^[11]发现,在 TiO₂中引入 Ag 助催化剂后, H₂和 CO 产率显著增加。Varghese 等^[12]发现, Cu 助催化剂有利于 CO₂的还原且不利于产氢。助催化剂不仅能改变 TiO₂光催化 CO₂还原效率,还会影响产物的选择性。合理设计助催化剂,使 CO₂选择性还原为特定产物仍极具挑战性。

本文采用溶剂热法制备了 {101} 和 {001} 双晶面暴露的锐钛矿型 TiO₂纳米晶体,并将 Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒沉积在 TiO₂晶体表面,系统研究了 Pt、Cu 助催化剂对光催化 CO₂还原性能和产物选择性的影响,提出了可能的催化反应机理,为高选择性 CO₂还原光催化剂的设计提供了新思路。

1 试验

1.1 催化剂制备

采用溶剂热法制备双晶面暴露 TiO₂纳米晶体。将不同含量的氢氟酸和 10 mL 钛酸丁酯滴入搅拌中

的 90 mL 乙醇中,充分搅拌后,在 200 mL 水热反应釜中进行水热反应,反应温度 180 ℃,时间 24 h。用去离子水 and 无水乙醇先后清洗反应得到的样品各 3 次,并用转速为 3 000 r/min 的离心分离机分离样品 15 min,将得到的浅蓝色沉淀置于 70 ℃烘箱内干燥 12 h。为了去除样品表面的氟离子,在 500 ℃的马弗炉里煅烧干燥后的样品 2 h。

采用化学还原法将 Pt 及 Cu₂O 纳米颗粒沉积在 TiO₂表面。将 0.1 g TiO₂粉末分散在 100 mL 处于磁力搅拌状态的去离子水中,然后加入一定量氯铂酸和乙酸铜(金属/TiO₂质量比均为 1%),搅拌 30 min 后,逐滴加入 2.5 mL NaBH₄和 NaOH 的混合溶液,其中 NaBH₄浓度为 0.1 mol/L, NaOH 浓度为 0.5 mol/L。待溶液变色后,继续搅拌 1 h,用转速为 3 000 r/min 的离心分离机分离样品 15 min,在离心分离过程中用去离子水对样品进行清洗,离心得到的样品放入 70 ℃烘箱内干燥 12 h。干燥后的样品即为 Pt、Cu 共沉积的 TiO₂纳米晶体。作为对照,其他条件不变,仅加入氯铂酸或乙酸铜,分别合成 Pt 沉积 TiO₂晶体和 Cu 沉积 TiO₂晶体。

1.2 催化剂表征

晶体结构:荷兰 PANalytical B.V.公司的 X'Pert PROX 型 X 射线衍射仪。

比表面积:氮气吸脱附法(美国 Micrometrics 公司的 ASAP 2020 型比表面与孔径分析仪)。

样品内部微观结构:荷兰 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜。

表面元素的化学形态:日本岛津-Kratos 公司的 AXIS-ULTRA DLD 光电子能谱仪。

光致发光光谱:法国 Horiba JobinYvon 公司 LabRAM HR800 型激光共焦拉曼光谱仪。

催化剂的 CO₂吸附特性采用 CO₂程序升温脱附法。将 50 mg 样品放入石英管反应器中,在高纯氦气气氛(30 mL/min)下加热至 300 ℃并稳定 30 min,升温速率为 25 ℃/min。将催化剂冷却至 30 ℃,气氛切换为 CO₂,通气 30 min,再用氦气(30 mL/min)吹扫催化剂 30 min。在氦气气氛(30 mL/min)下,以 10 ℃/min 的升温速率将反应管温度升至 750 ℃进行程序升温脱附分析,反应器排出的 CO₂量通过 TCD 检测器分析。

1.3 光催化还原 CO₂

CO₂光催化还原反应系统如图 1 所示,反应器顶部为石英玻璃,在反应器上方约 10 cm 处放置作

为光源的氙灯,在反应器底部加入 10 mL 去离子水,距液面 2 cm 处放置一个装有 20 mg 催化剂的培养皿。光照前,用真空泵抽净反应器中的空气后,向反应器内通入高纯 CO₂(99.999%)。光照开始后,反应温度通过循环冷却水维持在 20 ℃,反应器内气体总压力为 71 kPa,其中水蒸气分压为 2.3 kPa。每隔 15 min 采用气相色谱(GC)对反应器中的产物浓度进行分析。该气相色谱配有氢离子火焰检测器(FID)、热导检测器(TCD)及甲烷转化炉。样品气中 H₂、O₂ 和 N₂ 浓度通过 TCD 检测器检测,CH₄ 和 CO 浓度由 FID 检测器分析。

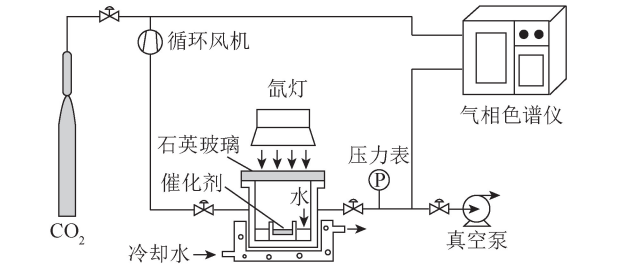


图 1 CO₂ 光催化还原反应系统

Fig.1 Reaction system of CO₂ photocatalytic reduction

2 试验结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 2 为所制备样品的 XRD 谱图。可知,TiO₂ 为锐钛矿型,未观察到 Pt 或 Cu 的衍射峰,这可能是由于金属物种在 TiO₂ 晶体表面的负载量低所致^[13]。此外,沉积了 Pt 和 Cu 样品的峰值与 TiO₂ 相比没有明显变化,说明 2 种金属物种的沉积对锐钛矿型 TiO₂ 的晶体结构无明显影响。采用 N₂ 吸附法对催化剂比表面特性进行分析。表 1 为样品的比表面积、孔容和孔径,可以看出,所有样品的 BET 比表面积几乎相同(约为 165 m²/g),表明金属纳米颗粒沉

积对 TiO₂ 纳米晶体的比表面积、孔径和孔结构几乎无影响。

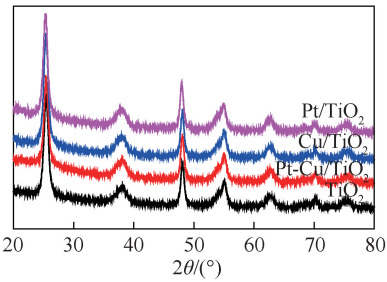


图 2 催化剂样品 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the catalysts

表 1 不同催化剂的比表面积、孔体积、孔径
Table 1 Specific surface areas, pore volumes, and pore sizes of the catalysts

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	孔径/ nm
TiO ₂	167.4	0.28	6.7
Cu/TiO ₂	165.0	0.30	7.2
Pt/TiO ₂	165.6	0.29	6.9
Pt-Cu/TiO ₂	166.8	0.29	7.0

催化剂样品的 TEM 和 HR-TEM 图如图 3 所示。纯 TiO₂ 纳米晶体为纳米片,TiO₂ 纳米晶体的边长和厚度约为 50、20 nm。图 3(b)中,TiO₂ 纳米晶体表面有许多小黑点,根据晶面间距,这些黑点为 Pt 纳米颗粒^[14]。图 3(c)中,TiO₂ 纳米晶体清晰可见,但很难看到含 Cu 颗粒,这可能是由于 Cu 物质尺寸小,且结晶度低的缘故。在高分辨率的 TEM 图中,可清楚观察到沉积在表面上的 Cu 氧化物纳米颗粒,根据图 3(c)中的晶面间距,推断其为 Cu₂O 纳米颗粒。图 3(d)中可清晰看到 Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒同时沉积在 TiO₂ 晶体表面。

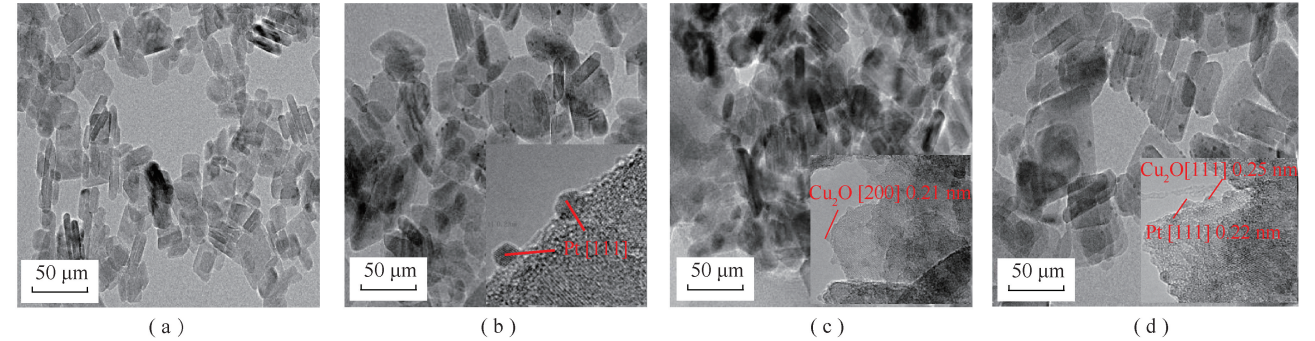


图 3 TiO₂、Pt/TiO₂、Cu/TiO₂ 和 Pt-Cu/TiO₂ 样品 TEM 和 HR-TEM 图

Fig.3 TEM and HR-TEM images of TiO₂,Pt/TiO₂,Cu/TiO₂, and Pt-Cu/TiO₂ catalysts

图 4 为光催化剂的 Pt 4f 和 Cu 2p 的 XPS 谱图。由图 4(a)可知,Pt 4f 区域包含 2 个峰,可分为 2 对

164

XPS 峰,分别为 Pt⁰峰(70.6 eV 和 74.1 eV)和 Pt²⁺ 峰(71.4 eV 和 75.5 eV)^[15],这是由于制备过程中 Pt 纳

米颗粒表面被氧化产生少量 Pt²⁺[16-17]。共沉积后 Pt 4f 的束缚能几乎不变,表明共沉积 Cu 对 Pt 上的电子密度无明显影响。由图 4(b) 可知,Cu/TiO₂ 样品的 Cu 2p_{3/2} 束缚能约为 932.5 eV,表明 Cu₂O 是 Cu 的主要存在形式[18],这与 TEM 分析结果一致。与 Cu/TiO₂ 催化剂的峰位置相比,Pt-Cu/TiO₂ 催化剂的 Cu 2p 峰略向低能级方向移动,说明共沉积 Pt 可提高 Cu₂O 纳米颗粒上的电子密度,因为 Pt 的引入促进了电子向 Cu₂O 纳米颗粒移动,有利于 CO₂ 还原为 CH₄ 的多电子还原反应过程进行。

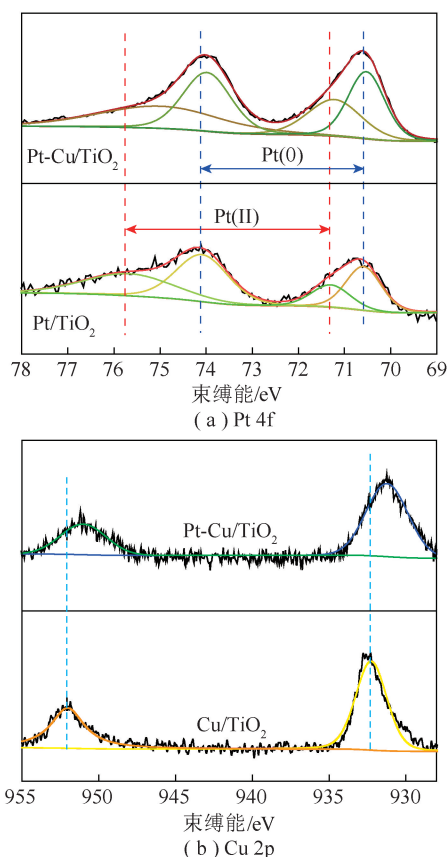


图 4 光催化剂的 Pt 4f 和 Cu 2p 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of high-resolution Pt 4f and high-resolution Cu 2p

催化剂的 PL 谱如图 5 所示,除强度不同外,4 种催化剂的荧光光谱图相似。一般来说,荧光强度随着光生电子-空穴复合的减少而下降[19],因此 PL 谱常被当作光生电子-空穴复合被抑制的直接证据。由图 5 可知,TiO₂ 的 PL 谱强度最大,Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒在 TiO₂ 纳米晶体上的沉积均使 TiO₂ 纳米晶体的 PL 谱强度减弱,说明光生电子和空穴的复合受到不同程度的抑制,这是因为沉积在 TiO₂ 晶体上的 Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒可轻易地捕获光生电子,有利于光生电子和空穴发生空间分离。Pt/TiO₂ 的 PL 强度较低,说明 Pt 纳米颗粒比 Cu₂O 纳米颗粒更能有效抑制光生电荷

的复合。Pt-Cu/TiO₂ 具有最低的 PL 强度,说明 Pt、Cu₂O 可有效促进光生电荷分离,可能有助于提高 Pt-Cu/TiO₂ 的光催化活性。

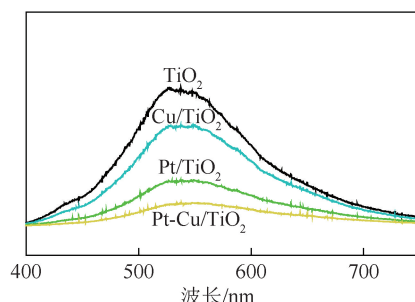


图 5 催化剂样品的 PL 谱图

Fig.5 Photoluminescence spectra of the catalysts

2.2 CO₂ 光催化还原

图 6 为不同催化剂光催化还原 CO₂ 的 H₂、CO 和 CH₄ 的产量,随着反应进行,光催化还原 CO₂ 的产量逐渐累积。沉积 Cu₂O 后,几乎无 H₂ 产生;沉积 Pt 和 Cu₂O 均不利于 CO 生成;沉积 Pt 和 Cu₂O 有利于 CH₄ 生成。图 7 为 3 种产物的产率和产物选择性。与纯 TiO₂ 相比,Pt/TiO₂ 显著提高了 H₂ 和 CH₄ 产量,同时抑制了 CO 生成,这主要是因为光生电子-空穴复合被有效抑制,从而有利于多电子反应,高选择性生成 CH₄。与 Pt 不同,Cu₂O 促进 CH₄ 的生成,但抑制 H₂ 和 CO 的生成,且 Cu/TiO₂ 催化下的 CH₄ 产率低于 Pt/TiO₂,这是因为 Cu/TiO₂ 具有相对较高的电子空穴复合速率。另外,Pt 更倾向于活化 H₂O,而 Cu₂O 倾向于还原 CO₂。对于共沉积 Pt-Cu/TiO₂ 催化剂,在 Pt 和 Cu₂O 共同作用下,H₂ 和 CO 的生成均受到有效抑制,CO₂ 高选择性地转化为 CH₄,选择性达 96.6%。

图 8 为 Pt-Cu/TiO₂ 催化剂的循环性能。第 1 次循环后,收集反应后的 Pt-Cu/TiO₂ 催化剂,依次重复试验[20]。由图 8 可以看到,在反应初期,第 2 次和第 3 次的 CH₄ 产率高于第 1 次,这可能是因为第 1 次反应结束后,部分产物没有完全脱附,第 2 次循环反应时,开灯瞬间,温度升高,有利于产物脱附。但总体上,第 2 次和第 3 次循环中的 CH₄ 和 CO 产率与第 1 次循环相似,说明在催化反应中 Pt-Cu/TiO₂ 起到了催化作用。从图 8 还可以看出,该反应条件下,Pt-Cu/TiO₂ 催化剂的循环性能良好。

2.3 反应机理

为了研究 Pt 和 Cu₂O 纳米颗粒对催化剂 CO₂ 吸附的影响,对催化剂样品进行 TPD-CO₂ 测试,结果如图 9 所示。129 ℃ 时,纯 TiO₂ 上的 CO₂ 发生脱附。沉积 Pt 后,CO₂ 的脱附峰向低温方向略有移动,说明 Pt

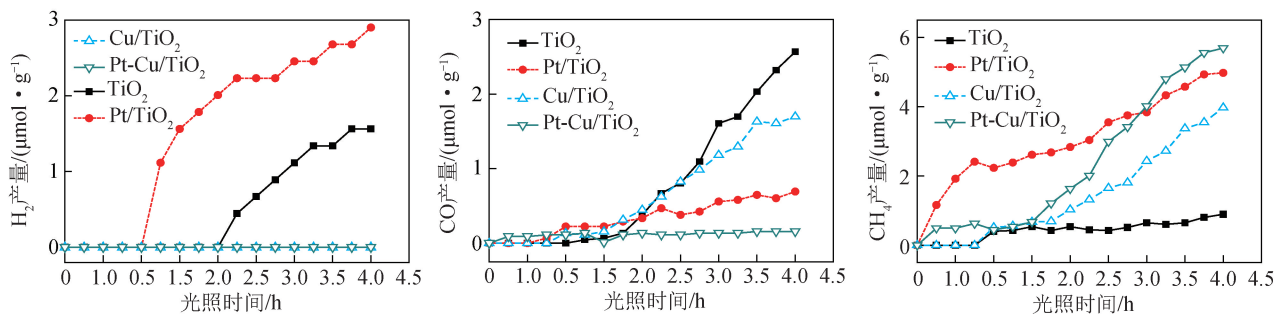
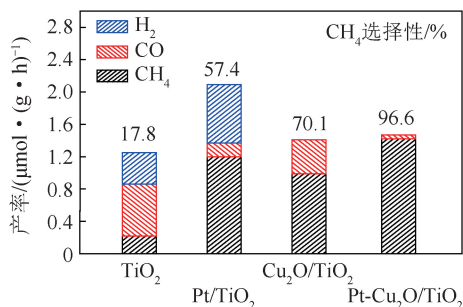
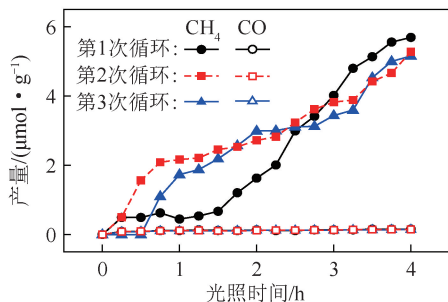
图6 光催化还原反应中 H_2 、 CO 和 CH_4 产量Fig.6 Production of H_2 , CO and CH_4 of Photocatalytic reduction

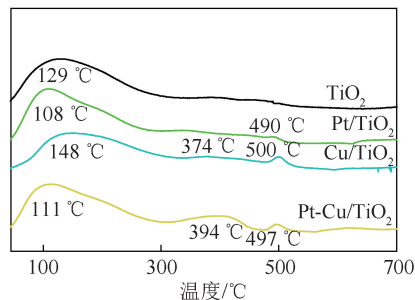
图7 光催化活性及产物选择性

Fig.7 Photocatalytic activities and selectivities of the catalysts

图8 $Pt-Cu/TiO_2$ 催化剂循环光催化性能Fig.8 Cycle photocatalytic performance of $Pt-Cu/TiO_2$ catalyst

对 CO_2 的吸附影响不明显。沉积 Cu_2O 后, CO_2 的吸附位点发生变化, 且脱附需要更高的温度 (148、374、500 $^{\circ}C$), 说明沉积 Cu_2O 使 TiO_2 和 CO_2 的结合更为紧密, 这可能与铜氧化物呈碱性有关。共沉积

Pt 、 Cu_2O 时, 其 CO_2 脱附峰的温度仍较高, 分别为 394 $^{\circ}C$ 和 497 $^{\circ}C$, 说明 Pt 、 Cu_2O 共沉积不会使 TiO_2 与 CO_2 的紧密结合减弱, 有利于 CO_2 的吸附, 不利于水的吸附, 从而可抑制 H_2 的产生。

图9 不同催化剂的 CO_2 -TPD 结果Fig.9 CO_2 -TPD profiles for the catalysts

通常, Pt 是水还原的活性中心, 而 Cu_2O 是 CO_2 还原的活性中心。考虑到助催化剂在光催化反应中可能会发生转化, 因此对反应前后的催化剂进行 XPS 分析, 如图 10 所示。图 10(a) 中, Pt 的化学状态较稳定, 因为在反应前后 Pt 4f 峰的束缚能几乎无变化, 结合其光催化活性, 可推测在 Pt/TiO_2 中, Pt 是 CO_2 和水还原的活性位点。图 10(b) 中, 反应前以 Cu_2O 形式存在, 反应后出现零价 Cu 的峰, 这可能是由于 Cu_2O 被捕获的光生电子还原的缘故。图 10(c)、(d) 表明, 反应后的 $Pt-Cu/TiO_2$ 中, Cu_2O 几

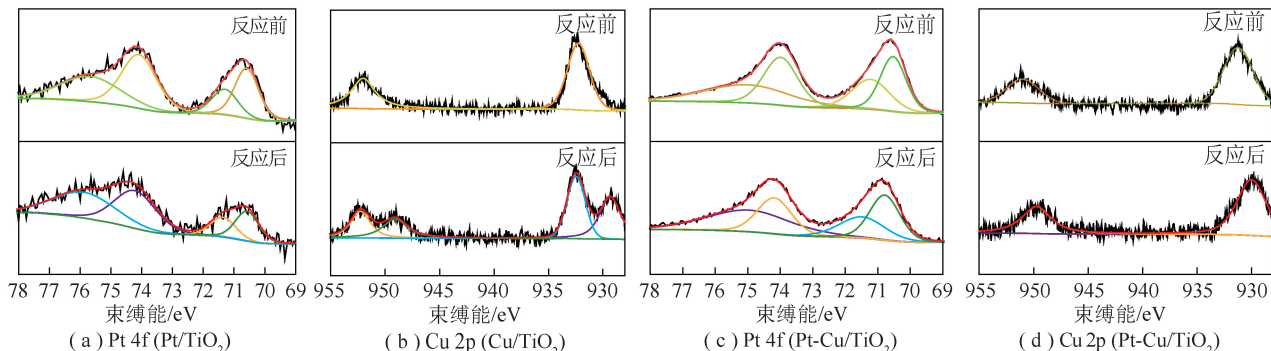


图10 不同催化剂光催化反应前后 XPS 谱图

Fig.10 XPS spectra of the catalyst before and after photocatalytic reaction

乎被完全还原为零价 Cu, 这可能是因为光催化反应过程中, Pt 沉积可促进光生电子向 Cu₂O 迁移, 在还原 Cu₂O 为零价 Cu 的同时为光催化还原反应提供更多的电子, 有利于 CH₄ 的选择性生成。

3 结 论

1) Pt 沉积促进了 H₂ 和 CH₄ 生成, 抑制 CO 生成, Cu₂O 沉积有利于 CH₄ 生成, 抑制 H₂ 和 CO 生成。

2) Pt 和 Cu₂O 共沉积在 TiO₂ 晶体上时, H₂ 和 CO 的生成均受到有效抑制, CO₂ 选择性转化为 CH₄ (选择性为 96.6%)。这是由于 Pt 纳米颗粒捕获了光生电子, 增加了催化剂上的电子密度。

3) 进一步负载 Cu₂O 后, TiO₂ 表面 CO₂ 吸附增强, 水的吸附被削弱, 同时 Pt 沉积可促进光生电子向 Cu₂O 迁移。

4) 在 Pt 和 Cu₂O 共同作用下, Pt-Cu/TiO₂ 催化剂可将 CO₂ 选择性地还原为 CH₄, 经 3 次循环试验, 催化剂的活性未降低, 具有良好的稳定性。

参考文献 (References):

- [1] CHENG Y, NGUYEN V, CHAN H, et al. Photo-enhanced hydrogenation of CO₂ to mimic photosynthesis by CO co-feed in a novel twin reactor[J]. *Applied Energy*, 2015, 141: 318–324.
- [2] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. *Nature*, 1979, 277: 637–638.
- [3] XIONG Z, ZHAO Y, ZHANG J. Efficient photocatalytic reduction of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135: 6–13.
- [4] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B – environmental*, 2012, 125: 331–349.
- [5] LI Y, WANG W, ZHAN Z, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B – environmental*, 2010, 100(1): 386–392.
- [6] ZHANG Z, DONG B, ZHANG M, et al. Electrospun Pt/TiO₂ hybrid nanofibers for visible-light-driven H₂ evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(34): 19434–19443.
- [7] KONG D, TAN J Z, YANG F, et al. Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO₂ nanorods for enhanced UV visible light photoreduction CO₂ to CH₄[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 25: 105–110.
- [8] XIONG Z, LUO Y, ZHAO Y, et al. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity of graphene supported TiO₂ nanocrystals with co-exposed {001} and {101} facets [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(19): 13186–13195.
- [9] XIE S, WANG Y, ZHANG Q, et al. MgO- and Pt-promoted TiO₂ as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3644–3653.
- [10] ZHAI Q, XIE S, FAN W, et al. Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: Platinum and copper (I) oxide co-catalysts with a core-shell structure[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(22): 5776–5779.
- [11] ZHAO C, KRALL A, ZHAO H, et al. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(13): 9967–9976.
- [12] OOMMAN K V, MAGGIE P, THOMAS J. High-rate solar photocatalytic conversion of CO and water vapor to hydrocarbon fuels [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 731–737.
- [13] XIONG Z, WANG H, XU N, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ on Pt²⁺-Pt⁰/TiO₂ nanoparticles under UV/Vis light irradiation: A combination of Pt²⁺ doping and Pt nanoparticles deposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 10049–10062.
- [14] YU J, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity of anatase TiO₂ by co-exposed {001} and {101} facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8839–8842.
- [15] FANG B, CHAUDHARI N K, KIM M, et al. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(42): 15330–15338.
- [16] WANG W, AN W, RAMALINGAM B, et al. Size and structure matter: Enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-Resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(27): 11276–11281.
- [17] MAO J, YE L, LI K, et al. Pt-loading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO₂ {001} and {010} facets for photoreduction of CO₂ to CH₄[J]. *Applied Catalysis B – environmental*, 2014, 63: 855–862.
- [18] CHEN B, NGUYEN V, WU J C, et al. Production of renewable fuels by the photohydrogenation of CO₂: Effect of the Cu species loaded onto TiO₂ photocatalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(6): 4942–4951.
- [19] WU J, LIU Q, GAO P, et al. Influence of praseodymium and nitrogen co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(11): 1997–2003.
- [20] ADEKOYA D O, TAHIR M, AMIN N A, et al. g-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 18(18): 261–274.