

# 三维 CuO/NF 纳米复合结构的光微反应器还原 CO<sub>2</sub> 性能强化研究

向梦琪, 苗飘丹, 王伟文\*

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**光催化二氧化碳与水转化获得化学能可以同时解决二氧化碳排放和能源需求增加的问题。在氙灯(350W)照射的光微反应器中,评估了 CuO/NF 纳米复合结构在连续光催化还原 CO<sub>2</sub> 为甲醇中的性能。通过将含有不同浓度的 CuO 纳米颗粒水热法负载在镍泡沫上,制备了具有光响应性的 CuO/NF 纳米复合结构。通过形貌和 BET 表征可知,与裸镍泡沫相比,CuO 的负载使复合材料在可见光区具有更好的活性。通过紫外漫反射和带隙分析可知,当 Cu 浓度为 0.05 mol/L 时,在可见光下具有最佳的光催化性能。结果表明,所设计的光微反应器中甲醇的产率为 8.01 μmol/h,约为普通管式反应器的 1.45 倍。

**关键词:**镍泡沫;CO<sub>2</sub> 还原;甲醇;整体式微反应器

**中图分类号:**TQ9

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)02-0157-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.028

## Enhancement on performance of 3D CuO/NF nanocomposite photomicro-reactor in CO<sub>2</sub> reduction

XIANG Meng-qi, MIAO Piao-dan, WANG Wei-wen\*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> with water to obtain chemical energy can simultaneously address the issues of CO<sub>2</sub> emission and the increased energy demand. The performance of CuO/NF nanocomposite structure in the continuous photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol is evaluated in a photomicro reactor irradiated by a xenon lamp (350 W). Photo-responsive CuO/NF nanocomposite structure is prepared through hydrothermally loading CuO nanoparticles containing different concentrations of CuO onto nickel foam. As shown by morphology and BET characterization, the loading of CuO makes the composite own better activity in the visible region than bare nickel foam. It is indicated through UV diffuse reflectance and band gap analysis that the best photocatalytic performance of the composite in the visible light can be obtained when Cu concentration is 0.05 mol·L<sup>-1</sup>. It is shown that the yield of methanol in the designed photomicro reactor is 8.01 μmol·h<sup>-1</sup>, which is about 1.45 times that in the common tubular reactor.

**Key words:** nickel foam; CO<sub>2</sub> reduction; methanol; monolithic microreactor

化石燃料的枯竭不仅造成了全球范围内能源安全,同时还伴随着大量的二氧化碳排放<sup>[1-2]</sup>。因此,研究二氧化碳转化为能源,培育和发展可再生能源技术,减少污染排放,实现地球资源的可持续发展,是一个重要的探索领域<sup>[3]</sup>。

通过捕集与封存减少二氧化碳排放的研究已经有很多<sup>[4-6]</sup>。在各种捕获和转化二氧化碳的方法中,光催化是一种越来越受欢迎的替代方法,其可以在不增加额外投入的情况下转化二氧化碳。近年来,研究人员开发了各种光催化还原二氧化碳的催化剂<sup>[7]</sup>。然而,传统的粉末纳米催化剂存在易团聚、耐久性差、易向环境中意外释放等缺点和局限性,严重阻碍了其实际的光催化性能和应用<sup>[8-9]</sup>。因此,为了有效防止纳米催化剂在环境中形成不良聚集或释放,并保持其较好的活性和安全性,将其固

定在具有开放孔结构的合适基底或框架表面是一种行之有效的解决方案<sup>[10-12]</sup>。

具有多孔骨架、稳定形态和良好电子传输特性的整体催化剂在催化领域具有广泛的应用前景。Yi 等<sup>[13]</sup>利用 AgI/TiO<sub>2</sub> 整体催化剂降解酸性橙 II,显示出较高且稳定的可见光光催化活性。Blanco 等<sup>[14]</sup>在二氧化钛基整体催化剂上对甲苯和二甲苯进行了气固异相光催化氧化。Liu 等<sup>[15]</sup>提出了一种可见光驱动的 CdS 基整体光催化剂三维(3D)异质结构的高性能光催化技术。在众多材料中,泡沫镍具有独特的三维电子传输平台、良好的化学/物理稳定性和高电子迁移率,非常适合作为整体光催化剂的载体<sup>[16]</sup>。

除光催化剂外,另一个限制因素是光反应器的设计,其影响二氧化碳的传质、光分布和比表面积,从而影响光催化还原二氧化碳的性能。Maroto-

收稿日期:2024-04-16;修回日期:2024-12-14

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2020MB143)

作者简介:向梦琪(1998-),女,硕士生,主要从事光催化复合材料与微反应器领域研究,xiangmmengqi@163.com;王伟文(1968-),女,博士,教授,主要从事气固流态化、多相流体流动与分离、过程强化、光电催化反应等领域的研究,通讯联系人,wwang@qust.edu.cn。

Valer 等<sup>[17]</sup>总结了现有主要用于 CO<sub>2</sub> 还原的光反应器,包括浆式、光纤式和管式反应器。普通反应器存在传质阻力较大、反应界面光分布不均匀等缺点。目前,用于光催化还原 CO<sub>2</sub> 到甲醇的反应器大多是光纤反应器。Liu 等<sup>[18]</sup>开发了光纤反应器以提高光的利用率,但存在催化剂表面分布效率低等问题。近年来,一个新的跨学科领域—光学微流控技术应运而生,其是微流控技术和光学技术的协同作用。这种组合具有表面积与体积比大、光分布均匀、传质增强和流量控制精细等优点<sup>[19]</sup>。事实上,整体微反应器配置在各种光催化过程中都表现出了卓越的性能,如污水降解或硝基苯加氢<sup>[20-21]</sup>。然而,除了极少数用于光催化二氧化碳还原的研究外,很少有研究将此类微反应器配置用于二氧化碳光催化还原的实验分析。

因此,笔者设计了一种新型整体式光微反应体系,涵盖了从微观到介观再到宏观的多尺度反应单元,探讨其对 CO<sub>2</sub> 还原为甲醇的影响,对优化反应器结构设计、提升还原性能具有重要意义。

## 1 光微反应系统的搭建

### 1.1 实验材料

泡沫镍(110 ppi, ≥99.9%),昆山广佳源新材料有限公司生产;氟化铵(NH<sub>4</sub>F, ≥96%),天津北联精细化工发展有限公司生产;三水硝酸铜[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 99%]和尿素(CH<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>O, 99%),上海麦克林生化科技有限公司生产。所有材料均为分析纯,无需进一步改性或提纯直接使用。

### 1.2 光催化剂的制备

首先将底物置于盐酸(HCl)溶液中,用超声波清洗 20 min,目的是去除表面的无机离子和氧化物。洗涤后,用去离子水超声洗涤 2 次,每次 10 min。然后将底物放入丙酮溶液中超声清洗 20 min,目的是去除表面油脂和其他有机物。洗涤后,用去离子水超声洗涤 2 次,每次 10 min。然后将底物置于无水乙醇中超声清洗 10 min,再用去离子水超声 10 min,最后将泡沫镍自然干燥。

通过简单的水热法在泡沫镍上生长出了纳米的 CuO@NF 结构。通常情况下,将不同浓度(0.01、0.02、0.04、0.05、0.06 mol/L)的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 0.1 mol/L CH<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>O 和 0.2 mol/L NH<sub>4</sub>F 在 75 mL 去离子水中混合,并在常温条件下于水浴锅中匀速搅拌 30 min。然后,在 80 mL 反应釜中注入上述溶液和预处理好的泡沫镍,并在 150℃ 烘箱下保持

5 h。得到的复合催化剂在 350℃ 下退火 2 h,然后在 80℃ 的烘箱中烘干 1 h。

### 1.3 微反应器的组装

二氧化碳加氢制甲醇的实验在微反应器中进行。微反应器由盖板、可视窗口、镍泡沫基催化剂、硅胶垫片和底板组成,并用螺栓组装。镍泡沫基催化剂的尺寸为 50.0 mm(长)×5.0 mm(宽)×15.0 mm(厚)。盖板和底板的厚度均为 5 mm。盖板和底板的内侧都有用于沿水平方向固定催化剂的槽,这些部件组装好后,硅胶板两侧直径为 5 mm 的通道可作为液体产品的入口和出口。外围边缘用氟橡胶制成的垫圈和垫片密封,最高耐温可达 250℃。

### 1.4 实验系统的设计

液态 H<sub>2</sub>O 中 CO<sub>2</sub> 光催化还原实验系统如图 1 所示。微反应器使用 350 W 的氙灯提供光源。在运行过程中,不断向 NaOH 溶液中通入 99.99% 的 CO<sub>2</sub>,以去除溶解氧并使 CO<sub>2</sub> 饱和。氢氧化钠的加入创造了一个碱性环境,因为氢氧化钠离子是一种强空穴清除剂,可以阻碍电子-空穴对的重组。另一方面,溶液中可以溶解更多的二氧化碳。然后使用微型蠕动泵将饱和二氧化碳水溶液泵入整体式光微反应器。然后收集导出产物进行分析。利用配备 FID 检测器的气相色谱仪(GC-2014, 岛津)分析甲醇浓度。为确定甲醇浓度,通过色谱级甲醇(阿拉丁,中国)制备用于校准的 CH<sub>3</sub>OH 标准溶液。从气相色谱仪的输出中读取典型情况下甲醇对应的峰值,得到确定甲醇浓度的校准曲线,从而确定样品检测中的甲醇峰值。根据确定的甲醇浓度计算甲醇产率,从而评估光微反应器的性能。

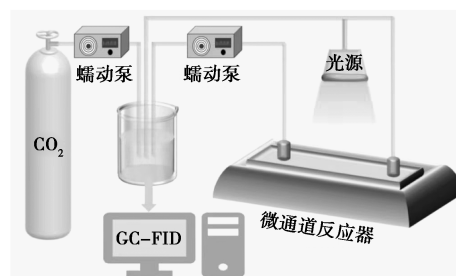


图 1 光微反应器实验过程示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 整体式催化剂的表征

#### 2.1.1 形貌分析

通过扫描电镜(SEM)对样品的形貌和局部结构进行表征,结果如图 2 所示。

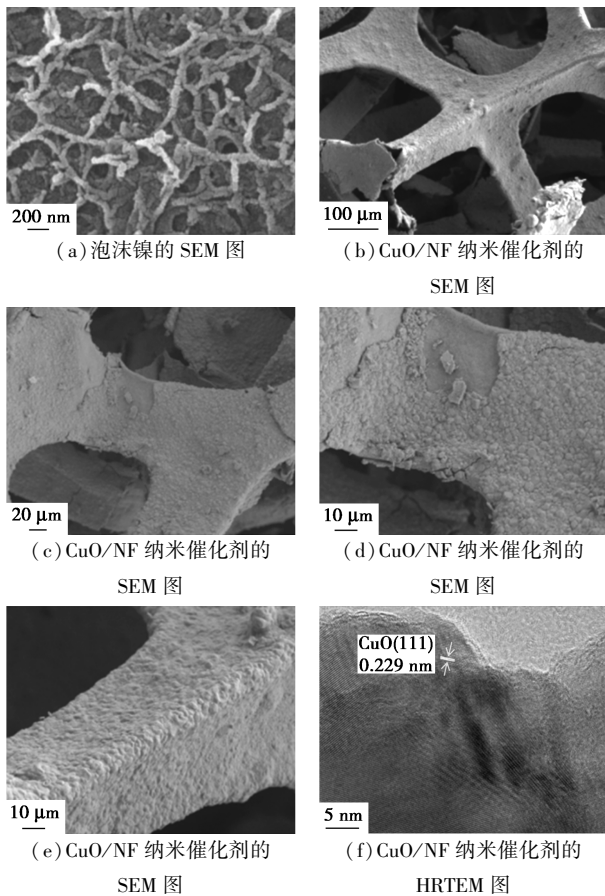


图2 不同放大倍数下 CuO/NF 纳米催化剂的 SEM 图和 HRTEM 图

从图 2(a)~图 2(c)中可以看出,泡沫镍呈不规则三维多孔基体结构,其中有微米大小的宏观孔隙。从图 2(d)~图 2(e)中可以看出,骨架表面形成了均匀的氧化膜,相比于单纯镍泡沫比表面积增高,为 CO<sub>2</sub> 吸附提供了良好的条件。从图 2(f)中可以观察到泡沫镍上 CuO 的微观结构,测得晶格尺寸为 0.229 nm,对应 CuO(111)晶面。形貌表征结果可知,CuO 纳米结构紧密包裹在三维镍泡沫骨架周围。

### 2.1.2 XRD 物相分析

利用 XRD 对 Ni 泡沫和 CuO/NF 光催化剂进行表征,如图 3 所示。

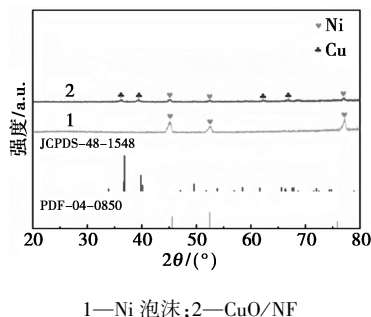
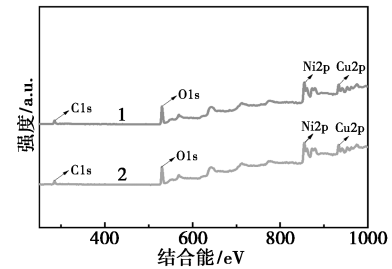


图3 镍泡沫基催化剂 XRD 谱图

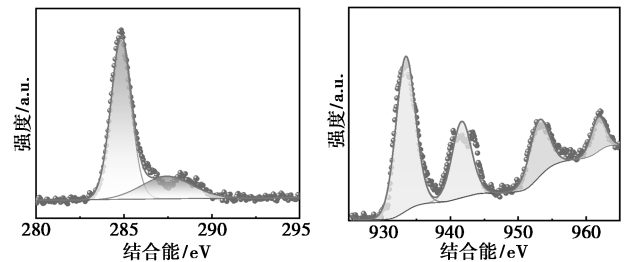
从图 3 中可以看出,催化剂的衍射峰与 CuO (JCPDS-48-1548) 和 Ni (PDF04-0850) 相关,与文献的 XRD 谱相一致。结果表明,CuO 已成功结合到镍泡沫基底上。

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究了 CuO/NF 光催化材料的表面成分和氧化态,结果如图 4 所示。



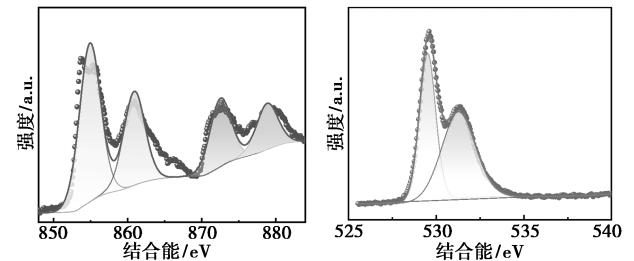
1—CuO/NF 总谱;2—反应 5 h 后总谱

(a) CuO/NF 反应 5 h 前后总谱



(b) C 1s

(c) Cu 2p



(d) Ni 2p

(e) O 1s

图4 CuO/NF 的 X 射线光电子能谱(XPS)

从图 4(a)中可以看出,泡沫表面存 Ni、Cu 和 O,没有其他杂质,而所有高分辨率光谱都与基于自旋轨道双峰和振荡卫星的洛伦兹/高斯函数拟合。从图 4(b)中可以看出,C 1s 谱图与位于 284.8 eV 处的峰拟合进行校准。从图 4(c)中可以看出,Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和 Cu<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>的 Cu<sup>2+</sup>峰分别为 932.69 eV 和 952.67 eV。从图 4(d)中可以看出,Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和 Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>的结合能分别为 860.4 eV 和 878.68 eV,这与 Ni<sup>2+</sup>的自旋轨道性质有关;而 Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和 Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>的结合能分别为 854.48 eV 和 872.4 eV,这与 Ni<sup>3+</sup>的自旋轨道性质有关。531.49 eV 处的峰是 Cu/NF 的氧空位,表明 CuO 的形成。

### 2.1.3 BET 分析

光催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布数据分别如图 5 及表 1 所示。

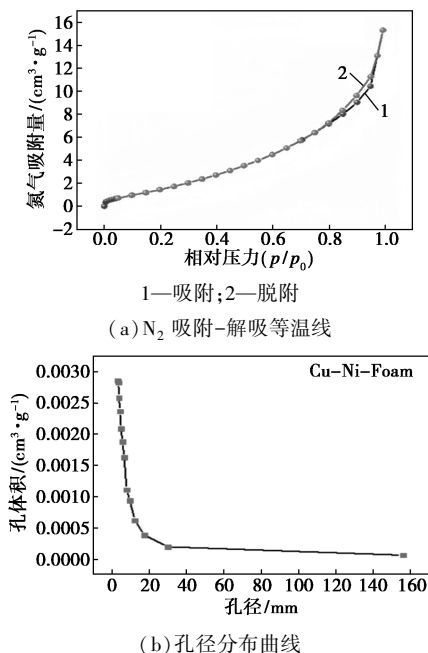


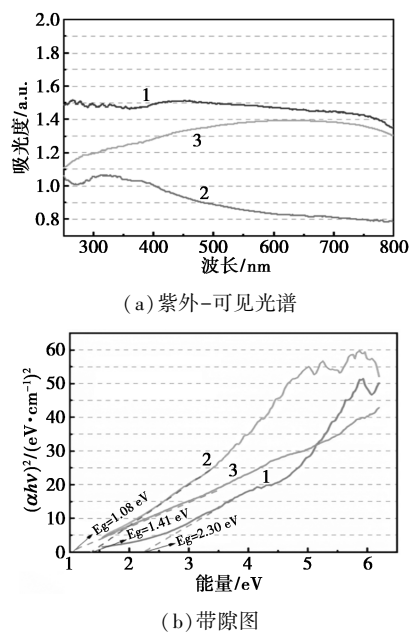
图 5 光催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布曲线

表 1 泡沫镍、CuO、不同质量分数 CuO/NF 的物理性质

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
镍泡沫	5.86	0.017	5.83
CuO	7.01	0.021	6.47
0.01CuO/NF	8.45	0.022	6.99
0.02CuO/NF	8.57	0.025	7.48
0.04CuO/NF	9.23	0.028	8.02
0.05CuO/NF	11.64	0.031	11.16
0.06CuO/NF	10.22	0.028	9.55

根据国际理论化学和应用化学联合会 (IUPAC) 的分类,光催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线属于 IV 型介孔结构。从表 1 中可以看出,0.05CuO/NF 催化剂吸附比表面积为 11.643 8 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为 11.16 nm。纯镍泡沫的比表面积为 5.86 m<sup>2</sup>/g, 纯 CuO 的比表面积为 7.01 m<sup>2</sup>/g, 而 0.05CuO/NF 泡沫的比表面积增加到 11.64 m<sup>2</sup>/g, 这与镍泡沫负载 CuO 后固定颗粒的分散性较高有关。不同负载质量分数下,0.05CuO/NF 的比表面积与孔径条件最佳,这是由于负载量过大时金属纳米颗粒覆盖或堵塞骨架的孔道。

0.04CuO/NF、0.05CuO/NF 和 0.06CuO/NF 光催化剂在 250~800 nm 范围内的紫外-可见吸收光谱和带隙图如图 6 所示。



1—0.05CuO/NF; 2—0.06CuO/NF; 3—0.04CuO/NF

图 6 0.04CuO/NF、0.05CuO/NF、0.06CuO/NF 的紫外-可见光谱和带隙图

从图 6 中可以看出,纯镍泡沫的带隙较窄(1 eV 左右),对可见光的吸收能力较低,而形成的 CuO/NF 复合材料对光的吸收能力较强,且光吸收边缘发生偏移。所有样品的带隙都是根据 Kubelka-Munk 函数随光子能量变化的曲线估算出来的。0.04CuO/NF、0.05CuO/NF 和 0.06CuO/NF 的禁带能量分别为 1.08、2.30 eV 和 1.41 eV。0.05CuO/NF 复合材料的光吸收范围几乎覆盖了整个可见光区域。研究表明,最佳负载的 0.05CuO/NF 复合材料的形成增加了样品的受光面积,入射光在光催化材料的空隙中被多次反射和吸收,在可见光区域具有更显著的光吸收响应,光催化活性进一步增强。

### 2.2 光微反应器性能研究

为了研究所制备不同铜质量分数的催化剂的催化活性,对样品的表观量子效率 (AQE) 和甲醇产率进行评价,结果如表 2 所示。

表 2 不同质量分数 Cu 含量的甲醇产率

样品	AQE/%	甲醇产率/(μmol·h <sup>-1</sup> )
0.01CuO/NF	1.55	5.99
0.02CuO/NF	1.71	6.68
0.04CuO/NF	1.87	7.25
0.05CuO/NF	2.11	8.01
0.06CuO/NF	2.04	7.75

从表 2 中可以看出,0.05CuO/NF 的 AQE 和甲醇产率最高,可达 2.11% 和 8.01 μmol/h, 远高于其

他样品,该结果与表征数据相吻合。

在整体式光流微反应器和管式反应器中,研究了 CuO/NF 在可见光下的光催化 CO<sub>2</sub> 还原性能,结果如表 3 所示。

表 3 普通反应器和微反应器中甲醇产率对比

时间/ min	石英管式反应器中甲醇 产率/( $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )	微反应器中甲醇 产率/( $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )
30	7.25	5.99
60	8.01	5.52
90	7.65	5.11
120	6.93	4.60
150	6.45	4.16

实验过程中,每 0.5 h 取 1 次样,将取得的样品在气相色谱仪中进行分析。首先其他条件相同,在无光照和催化剂为泡沫镍的情况下,没有检测到甲醇的生成。结果表明,泡沫镍对甲醇生产没有光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性。CuO/NF 光催化合成甲醇的性能优于文献中纯 CuO 光催化性能。表明 Cu 和 Ni 之间形成的协同相互作用有利于电子和空穴的分离。与以往文献相比,Ni 泡沫基体的高比表面积提高了催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能,其有利于光催化还原 CO<sub>2</sub>。从表 3 中可以看出,微反应器的甲醇产率大概是管式反应器的 1.45 倍,微反应器相对于普通反应器具有更佳的光催化还原性能。

光催化剂的稳定性将极大地影响其实际应用,连续运行 3 个 2.5 h 之后产率的变化情况如表 4 所示。从表 4 中可以看出,在每个循环的初始阶段,产率都会有不同程度的增加,活性的下降也与光催化位点的堵塞有关,因此,在将材料从一个循环清洗到另一个循环后,产率会有所上升。数据显示,第 2 周期初始阶段的 CH<sub>3</sub>OH 产率是第 1 周期初始产率的 94%,第 3 周期是 83%。表明这种光催化复合材料在辐照过程中是可循环和稳定的。

表 4 光微反应器循环性测试表

时间/min	第 1 次循环	第 2 次循环	第 3 次循环
30	7.25	6.81	6.02
60	8.01	7.52	6.65
90	7.65	7.19	6.31
120	6.93	6.51	6.06
150	6.45	6.06	5.61

### 2.3 光微反应器反应机理

CuO/NF 复合材料在还原二氧化碳过程中光催化性能的提高与各组分之间更有效的电荷转移、更强的光吸收和更高的比表面积有关,这有助于 CO<sub>2</sub>

的固定化。微通道的存在改善了二氧化碳的吸附,光微反应器 CO<sub>2</sub> 还原制甲醇机理如图 7 所示。泡沫镍为捕获光能产生的电子提供了有效活性位点,这些电子可与载流子上吸附的二氧化碳发生反应。目前,太阳能燃料在工业生产中使用煤炭和天然气作为原料,这使得实际生产过程污染严重。因此,设计带有微反应器的新型先进光催化材料,以获得清洁的可再生太阳能燃料,对于转向清洁技术以满足能源需求至关重要。

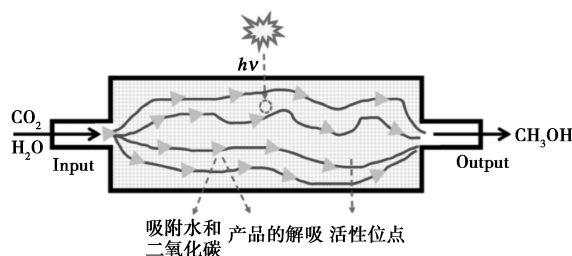


图 7 光微反应器 CO<sub>2</sub> 还原制甲醇机理

### 3 结论

提出了一种将整体催化剂与微反应器相结合制备二氧化碳加氢制甲醇的新方法,即在正常环境温度下,泡沫镍表面合成三维多孔氧化膜。该方法不仅避免了涂层容易开裂的问题,而且使催化剂具有更高的传热和传质性能。与其他铜质量分数的催化剂相比,0.05CuO/NF 催化剂具有良好的可见光响应能力。该催化剂在可见光照射条件下,为放热反应提供了一种创新的解决方案。在这种连续流整体微反应器中,整体催化剂在室温和常压下获得了较高的 CH<sub>3</sub>OH 产率,超过了大多数之前报道中普通光反应器配置的产率。总之,将整体催化剂和微反应器结合使用可以提高工艺水平,取得更好的效果。但还需要对催化剂进行详细的研究来阐明 CO<sub>2</sub> 还原的潜在机制。

### 参考文献

- [1] Rahman F A, Aziz M M A, Saidur R, *et al.* Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71: 112-126.
- [2] Yao B, Xiao T, Makgae O A, *et al.* Transforming carbon dioxide into jet fuel using an organic combustion-synthesized Fe-Mn-K catalyst [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6395.
- [3] Boot-Handford M E, Abanades J C, Anthony E J, *et al.* Carbon capture and storage update [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 130-189.
- [4] Alami A H, Abu Hawli A, Tawalbeh M, *et al.* Materials and logistics for carbon dioxide capture, storage and utilization [J]. *Sci-*

- ence of the Total Environment, 2020, 717: 137221.
- [5] Gur T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 89: 100965.
- [6] Ward A, Li K, Pini R. Assessment of dual-adsorbent beds for CO<sub>2</sub> capture by equilibrium-based process design [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 123990.
- [7] Cheon J, Yang J Y, Koper M, *et al.* From pollutant to chemical feedstock: Valorizing carbon dioxide through photo- and electrochemical processes [J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(7): 931–932.
- [8] Chen D, Zhu H, Yang S, *et al.* Micro-nanocomposites in environmental management [J]. Advanced Materials, 2016, 28(47): 10443.
- [9] Wang S, Zhang Y, Zhang T, *et al.* Readily attainable spongy foam photocatalyst for promising practical photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 75–81.
- [10] Zhu H, Chen D, Li N, *et al.* Dual-layer copper mesh for integrated oil-water separation and water purification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 594–600.
- [11] Li Y, Cui W, Liu L, *et al.* Removal of Cr(VI) by 3D TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 412–423.
- [12] Zhang M, Luo W, Wei Z, *et al.* Separation free C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 105–110.
- [13] Yi J, Huang L, Wang H, *et al.* AgI/TiO<sub>2</sub> nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 207–214.
- [14] Blanco J, Avila P, Bahamonde A, *et al.* Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1): 437–442.
- [15] Liu Z, Wang F, Zhang Z, *et al.* Interfacing CdS particles on Ni foam as a three-dimensional monolithic photocatalyst for efficient visible-light-driven H<sub>2</sub> evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56): 31678–31688.
- [16] Hu L, Zhang G, Liu M, *et al.* Application of nickel foam-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a heterogeneous catalyst for BPA removal by peroxymonosulfate activation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 352–361.
- [17] Ola O, Maroto-Valer M M. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2015, 24: 16–42.
- [18] Liou P Y, Chen S C, Wu J C S, *et al.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using an internally illuminated monolith photoreactor [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1487–1494.
- [19] Albo J, Qadir M I, Samperi M, *et al.* Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO<sub>2</sub> for an efficient photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126643.
- [20] Duan J, Fang X, Li C, *et al.* Efficient and stable monolithic microreactor with Ag/AgCl photocatalysts coated on polydopamine modified melamine sponge for photocatalytic water purification [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 659: 130759.
- [21] Chen G, Zhu X, Liao Q, *et al.* A novel structured foam microreactor with controllable gas and liquid flow paths: Hydrodynamics and nitrobenzene conversion [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116004. ■

## (上接第 156 页)

- [5] 谢莉, 刘吉明, 逯新宇, 等. 电催化氧化法—活性炭深度处理焦化废水 [J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 69–74.
- [6] Li S W, Yu H B, Lin Y Z, *et al.* Sulfamethazine degradation by sulfite through GAC@Ni/Fe Three-Dimensional (3D) particle electrode activation: Contribution of active substance and synergy [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 176–187.
- [7] Xu X T, Zeng X L, Zhang C K, *et al.* Enhanced electrocatalytic removal of tetracycline using dual carbon material combined particle electrodes in a three-dimensional electrochemical system: Degradation pathway and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 419: 138257.
- [8] Shen B, Wen X H, Huang X. Enhanced removal performance of estrin by a three-dimensional electrode reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 597–607.
- [9] Zhang N, Bu J, Meng Y, *et al.* Degradation of p-aminophenol wastewater using Ti-Si-Sn-Sb/GAC particle electrodes in a three-dimensional electrochemical oxidation reactor [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(6): 5612.
- [10] Chi Z X, Wang Z, Liu Y, *et al.* Preparation of organosolv lignin-stabilized nano zero-valent iron and its application as granular electrode in the tertiary treatment of pulp and paper wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 317–325.
- [11] Hu Y, Yu F, Bai Z, *et al.* Preparation of Fe-loaded needle coke particle electrodes and utilisation in three-dimensional electro-Fenton oxidation of coking wastewater [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136544.
- [12] Habib M, Ali M, Ayaz T, *et al.* Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by FeS<sub>2</sub> catalyst under innovative oxic environments [J]. Environmental Pollution, 2023, 333: 122062.1–122062.10.
- [13] Yu F K, Wang Y, Ma H R, *et al.* Hydrothermal synthesis of FeS<sub>2</sub> as a highly efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst to degrade diclofenac via molecular oxygen effects for Fe(II)/Fe(III) cycle [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117022.
- [14] Zhang N, Zhang G, Tian Y, *et al.* FeS<sub>2</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide: An efficient electrocatalyst for nitrate electroreduction to ammonia [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(44): 16805–16810.
- [15] Gu W, Guo Y, Li Q, *et al.* Lithium iron oxide (LiFeO<sub>2</sub>) for electroreduction of dinitrogen to ammonia [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(33): 37258–37264.
- [16] Vanlangendonck Y, Corbisier D, Van Lierde A. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA™ technique) [J]. Water Research, 2005, 39(13): 3028–3034.
- [17] 王畅, 刘吉明, 王永恒, 等. 改性 Cu-Pd 双金属电极电化学还原硝酸盐性能研究 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(10): 5196–5207. ■