

# 光催化 CO<sub>2</sub> 还原成 C<sub>2+</sub> 产物催化剂及其反应机理研究进展

刘 昶<sup>1</sup>, 李炫贞<sup>2</sup>, 韦岳长<sup>2,\*</sup>

(1. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京) 理学院, 北京 102249)

**摘要:** 传统工业过程, 尤其是依赖于煤炭、石油和天然气等化石燃料的生产活动, 导致了 CO<sub>2</sub> 的高浓度排放。工业烟气中的 CO<sub>2</sub> 治理是降低重点行业污染排放、打好污染防治攻坚战的重中之重。近年来, 我国在降污减碳方面取得了显著成果。光催化 CO<sub>2</sub> 还原技术以直接利用清洁的太阳能和在室温下进行反应等诸多优势, 目前广泛应用于 CO<sub>2</sub> 资源化利用。在过去的几十年里, 研究者致力于提高光催化 CO<sub>2</sub> 转化的活性研究。然而, 关于提高该过程选择性的研究明显缺乏, 特别是关于高价值 C<sub>2+</sub> 产品的生成。鉴于当前的研究趋势和新兴技术, 首先阐述了目前应用广泛的 CO<sub>2</sub> 资源化利用技术并进行了对比分析, 接着阐明该反应中 C—C 偶联的热力学限制、动力学特征、光催化剂表面活化基本原理和机制, 进而概述目前可用于改进这些反应对形成 C<sub>2+</sub> 产物选择性的技术, 并综述了各技术目前存在的缺点。最后, 我们总结了目前研究现状并指明了现存的问题, 并对该领域的未来前景和工业化应用做出了指引。

**关键词:** 烟气治理; 光催化; CO<sub>2</sub> 还原; C—C 偶联; C<sub>2+</sub> 产物; 资源化利用

中图分类号: X701

文献标识码: A

## Photocatalysis CO<sub>2</sub> reduction reaction to C<sub>2+</sub> products catalyst and conversion fundamental mechanisms: A review

LIU Chang<sup>1</sup>, LI Xuanzhen<sup>2</sup>, WEI Yuechang<sup>2,\*</sup>

(1. *College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China*; 2. *College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China*)

**Abstract:** Traditional industrial processes, especially those that rely on fossil fuels such as coal, oil and gas, result in high levels of CO<sub>2</sub> emissions. Capturing and utilizing CO<sub>2</sub> from industrial flue gas has become a top priority for reducing pollution emissions in key industries. In recent years, remarkable process in eliminating pollution and reducing CO<sub>2</sub> have been made. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction technology has been widely used due to the advantages of direct use of clean solar energy resource and the moderate room temperature reaction condition. Over the past few decades, a wide variety of photocatalysts which have excellent performance have been developed. However, there is a notable research deficiency on improving the selectivity of high-value C<sub>2+</sub> products. In view of the research trends and the application of new technologies, this paper describes multiple technical routes and their comparative analysis of CO<sub>2</sub> utilization firstly. Then we illustrates the thermodynamic limitations, kinetic characteristics, the basic principle and mechanism of C—C coupling, the current technologies that can enhance the C<sub>2+</sub> selectivity, and their existing shortcomings. Finally, we present the research process, point out the existing problems, and provide guidance for the future prospects and industrial applications of this field.

收稿日期: 2024-04-19

修回日期: 2024-06-04

DOI: 10.20078/j.eep.20240705

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB3504100); 国家自然科学基金资助项目(22376217); 北京市新星计划资助项目(20220484215)

作者简介: 刘 昶(2004—), 男, 湖北仙桃人, 主要研究方向为光催化 CO<sub>2</sub> 合成催化剂的制备。E-mail: 2022010578@student.cup.edu.cn

通讯作者: 韦岳长(1982—), 男, 山东章丘人, 教授, 主要研究方向为机动车尾气排放炭烟颗粒物净化和光催化 CO<sub>2</sub> 还原催化剂的研发及其催化机理研究。E-mail: weiyec@cup.edu.cn

## 0 引言

近年来,随着工业化进程的加速推进,化石燃料的使用量急剧增加,导致大气中 CO<sub>2</sub> 的含量不断上升。据文献报道,火力发电厂排放烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量占全球人为排放总量约 40%<sup>[1]</sup>。基于此,国际能源署在可持续发展目标中设定了到 2040 年全球燃煤发电厂的 CO<sub>2</sub> 排放需减少 90% 的宏伟目标<sup>[2]</sup>。对于全球能源与环境行业,处理工业烟气中高浓度的 CO<sub>2</sub> 已经成为一项紧迫的任务和目标。尤其在中国,由于国内的能源结构和经济发展的现状,煤炭仍然占据能源消费的主导地位。因此,国内的煤化工企业和燃煤发电厂是最主要的 CO<sub>2</sub> 排放源<sup>[3]</sup>。据研究预测,从 2018 年到 2050 年,随着制造业的不断发展,中国对煤炭的需求量可能增加至 2.47 倍,这将进一步加剧 CO<sub>2</sub> 排放量的增长<sup>[4]</sup>。目前,减少碳排放已经成为中国能源发展策略中的一项重要目标,这要求我们必须面对并解决工业烟气中高浓度 CO<sub>2</sub> 排放的问题。

光催化 CO<sub>2</sub> 还原是一种利用太阳能将烟气中 CO<sub>2</sub> 转化为有用化学品或燃料的方法。该技术涉及使用光催化剂,如特定的半导体材料 TiO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> 等,它们能够在光照条件下激发产生电子-空穴对。这些电子-空穴对具有还原氧化能力,可以催化 CO<sub>2</sub> 和水(或其他氧化剂)的反应,将 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>1</sub> 产物,例如甲醇<sup>[6]</sup>、甲烷<sup>[7-9]</sup>、一氧化碳<sup>[10-12]</sup> 等化合物,同时生成氧气或其他氧化产物。

光催化工业烟气资源化利用技术由于其利用太阳能且能在室温或温和条件下进行反应等诸多优势,目前广泛应用于实际生产生活当中,为 CO<sub>2</sub> 治理提供了有力的方向指引。基于此,本文对目前普遍的烟气 CO<sub>2</sub> 治理技术进行了介绍,同时着重以光催化 CO<sub>2</sub> 还原成 C<sub>2+</sub> 产物为出发点,阐述了 C—C 偶联的热力学限制、动力学特征和光催化剂表面活化机制,总结并综述了促进光催化 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2+</sub> 产物策略和各技术存在的缺点,并对未来光催化烟气 CO<sub>2</sub> 资源化利用提出展望。

## 1 CO<sub>2</sub> 资源化技术发展现状

目前,烟气中 CO<sub>2</sub> 资源化利用技术主要有热催化、等离子体催化、电催化、光催化等。

### 1.1 热催化 CO<sub>2</sub> 还原

热催化 CO<sub>2</sub> 还原技术是指高温条件下利用催化剂促进 CO<sub>2</sub> 的还原反应。该过程通常将 CO<sub>2</sub> 转化为一类系列化学品,如一氧化碳(CO)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、碳氢化合物或其他有机化学品。热催化反应通常需要在较高的温度下进行,这有助于克服化学反应的活化能垒,从而提高反应速率。

热催化技术不仅为 CO<sub>2</sub> 资源化利用提供了一种潜在的途径,还为合成燃料和化学原料提供了新的可能性,具有重要的工业应用前景。然而,为了使热催化 CO<sub>2</sub> 还原成为一种可行的商业应用技术,还需要解决包括能效、成本和可持续性等多方面的问题。

### 1.2 电催化 CO<sub>2</sub> 还原

电催化 CO<sub>2</sub> 还原是使用电化学方法将 CO<sub>2</sub> 转化为如 CO、甲醇、乙烯等化学品。通过在电解液中向电极施加电压,催化剂被涂覆在阴极上以提高反应效率和选择性。该过程有助于将温室气体转换为有用化学品和燃料,减少大气中 CO<sub>2</sub> 含量,减缓气候变化的影响,并推动清洁能源使用和储存,实现能源可持续生产。尽管如此,由于催化剂性能和高能量需求的问题,该技术仍需进一步研究。

### 1.3 等离子体催化 CO<sub>2</sub> 还原

等离子体催化 CO<sub>2</sub> 还原是一种利用等离子体技术将 CO<sub>2</sub> 转化为有用化学品或燃料的过程。等离子体是由带电粒子组成的高能态气体,它能够提供足够的能量来激活和分解 CO<sub>2</sub>,将其还原为一氧化碳、甲烷、甲醇等化合物。

等离子体催化 CO<sub>2</sub> 还原的优势在于能够在常温常压下进行,不需要高温高压条件,而且反应速度快,选择性好,能够有效地转化 CO<sub>2</sub> 为有价值的产品。然而,该技术目前仍处于研究和开发阶段,需要进一步优化和提高效率,才能实现商业化应用。

### 1.4 光催化 CO<sub>2</sub> 还原

光催化 CO<sub>2</sub> 还原是一种利用光能驱动化学反应,将 CO<sub>2</sub> 转化为有用化学品或燃料的过程。这种方法通常涉及使用光催化剂,这些催化剂能够吸收光能(通常是太阳能)并将其转换为化学能,以激活 CO<sub>2</sub> 并促使其还原。

HE 等<sup>[8]</sup> 采用一锅溶剂热法合成了金属双改性二氧化钛微球(即 BTO)光催化剂。引入金属铋

纳米粒子的局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应有利于提高对可见光的吸收效率,其表面热电子可以提供给二氧化钛的价带,从而提高光产生的电子-空穴对的分离效率。甲烷产物在 BTO-2 催化剂上的生成量和选择性分别为  $12.28 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  和 85.48%。与原二氧化钛相比,金属 Bi 改性的系列 BTO 催化剂可以光催化  $\text{CO}_2$  生成相对更多的甲烷和更少的 CO 和  $\text{H}_2$  产物。

TANG 等<sup>[13]</sup> 采用水浴结合气泡辅助膜还原的方法,制备了包覆还原氧化石墨烯 (rGO) 的  $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ -八面体纳米三元催化剂。该催化剂中的负载银纳米粒子利用可见光产生光生电子,而 rGO 的  $\pi$  键能够捕获这些电子,提高反应物的吸附和活化能力。 $\text{Ag}_n/\text{Cu}_2\text{O}@r\text{GO}$  催化剂在光催化还原  $\text{CO}_2$  为甲烷时展现出高性能,特别是  $\text{Ag}_4/\text{Cu}_2\text{O}@r\text{GO}$  在甲烷生成速率 ( $82.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 和选择性 (95.4%) 上表现最佳。\*CO 中间体的质子化是催化  $\text{CO}_2$  转化为甲烷的关键,这为金属-半导体催化剂催化  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{CH}_4$  等碳氢化合物提供了新的理解。光催化  $\text{CO}_2$  还原的优势在于可以直接利用太阳能,这是一种清洁、可再生的能源。此外,这种方法可以在室温下进行,不需要外部的高能输入。然而,该技术面临诸多挑战,包括提高催化剂的效率和选择性,以及提高整个反应过程的稳定性和可持续性。

对上述工业烟气  $\text{CO}_2$  资源化利用技术进行对比,具体见表 1。

表 1 烟气  $\text{CO}_2$  资源化利用技术对比

Table 1 Comparison of technologies for resource utilization of  $\text{CO}_2$  in flue gas

烟气 $\text{CO}_2$ 还原技术	主要缺点	主要优点
热催化还原	高能耗、低效率、设备成本高	技术成熟、可利用高温余热、可大规模生产
电催化还原	产品选择性低、催化剂和电解质不稳定	清洁能源利用、控制精准、连续操作
等离子体催化还原	装置复杂、不可控性	低温低压、高反应速度
光催化还原	反应速率慢、光谱利用率低	利用太阳能、室温操作

## 2 光催化 $\text{CO}_2$ 转化过程中的 C—C 偶联

### 2.1 热力学限制

化学反应的本质是化学键的重排,涉及化学

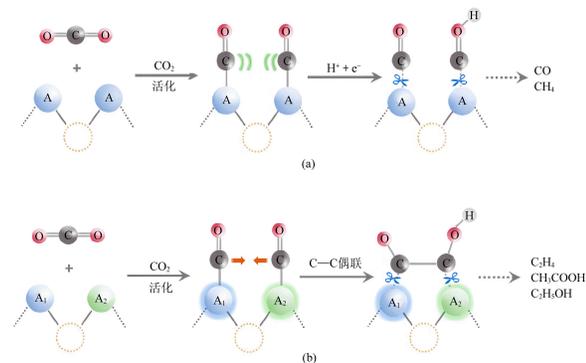
键的断裂和新键的形成,需要克服活化能。传统热催化通过降低活化能来加速反应,而光催化利用光电子激发反应物,无需高活化能,可驱动热力学不利反应,具有催化新反应或更有效过程的潜力。

由于热力学要求,半导体光催化中能带位置的匹配是实现光催化反应的关键。对于一种基于半导体的光催化反应,导带边缘应高于反应物的还原电势(更负),而对于半还原反应,价带边缘应低于反应物的氧化电势(更正)。在温度为 298 K、相对于标准氢电极为 0.2~0.6 V 范围内,通过控制半导体催化剂的能带结构可以很容易地匹配  $\text{C}_1$  分子,进而偶联成  $\text{C}_2$  产物<sup>[14]</sup>。然而,从热力学来看,选择性控制能带结构是极为困难的。

### 2.2 动力学特征

由于  $\text{C}_1$  中间体 C—C 偶联的动力学挑战,要实现具有较高的经济价值和能量密度的  $\text{C}_{2+}$  产率极其困难。目前对光催化  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{C}_{2+}$  产物的机理尚不确定,这可能是由于以下两个原因:(1) 难以确定 C—C 偶联步骤的实际催化位点。(2) 在多电子转移过程中,较难检测低浓度的活性中间体。

大多数传统的金属基光催化剂通常具有相同电荷密度的电荷平衡活性位点。基于此,相邻的  $\text{C}_1$  中间体也可能表现出相同的电荷分布,这将导致偶极-偶极发生排斥现象,从而阻止 C—C 偶联生成  $\text{C}_{2+}$  产物(图 1(a))。相比之下,具有电荷极化活性位点的光催化剂在相邻的  $\text{C}_1$  中间体中具有明显不同的电荷分布,这可以有效地抑制静电斥



注:A 代表活性位点

图 1 (a) 电荷平衡活性位点和 (b) 电荷极化活性位点上可能进行的  $\text{CO}_2$  光还原过程<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Possible  $\text{CO}_2$  photoreduction process over (a) charge balanced active sites and (b) charge polarized active sites<sup>[15]</sup>

力,引导 C—C 偶联(图 1(b))。基于此,活性位点上较高的不对称电荷密度有利于催化剂中相邻中间体与活性原子之间的锚定,从而促进 C—C 偶联。

实质上,由于  $\text{CO}_2$  两个离域的  $\Pi$  4 3 键键长为 1.16 埃,在热力学和动力学上  $\text{CO}_2$  的活化均有一定难度<sup>[16]</sup>。因此,在温和的反应条件下,选择性地将  $\text{CO}_2$  转化为其他化学物质具有挑战性,为此不断深入研究,旨在解决  $\text{CO}_2$  还原反应过程中热力学限制和动力学挑战。例如, YIN 等<sup>[17]</sup> 基于多电子  $\text{CO}_2$  光还原的缓慢动力学和 C—C 偶联的高热力学势垒,在卤化铅光催化剂中加入具有氧化还原活性的  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ,与原始层状碘化铅只能生成  $\text{C}_1$  产物相比,该催化剂实现了高效、选择性地将  $\text{CO}_2$  光还原成高附加值的  $\text{C}_2$  化合物。电荷载流子动力学研究表明,层间  $[\text{TM}(\text{imi})_2]^{2-}$  ( $\text{TM} = \text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ) 物种在建立三维载流子输运过程中具有重要作用,从而促进了自捕获激子解离为自由载流子,并加速了  $12\text{e}^- - \text{CO}_2$  光还原为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的动力学过程。此外,原位光谱研究和密度泛函理论 DFT 计算表明,电荷极化的  $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  双原子位点降低了 C—C 偶联的热力学势垒,并形成了关键的 \*OC-CHO 中间体。该研究在改善载流子输运和引入电荷极化双金属位点方面具有巨大潜力,分别解决了动力学和热力学问题。

### 2.3 光催化剂表面活化

光催化将  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{C}_{2+}$  产品的过程极为复杂,通常包括类似于  $\text{C}_1$  产品生成的步骤,如  $\text{CO}_2$  的吸附、光的吸收、光生产的载流子有效分离以及随后的表面氧化还原反应(例如  $\text{CO}_2$  还原和水的氧化)。因此,要实现  $\text{CO}_2$  向  $\text{C}_{2+}$  产品的转化,光催化剂需要具备优良的  $\text{CO}_2$  吸附能力、广泛的光响应范围、高效的电荷分离效率和适度的表面反应动力学<sup>[18]</sup>。此外,在反应过程中形成的中间体的吸附和稳定性对控制  $\text{C}_{2+}$  产品的形成也起着至关重要的作用<sup>[19-20]</sup>。

光催化  $\text{CO}_2$  转化的过程是由  $\text{CO}_2$  在催化剂表面的吸附引起。不同的吸附方式导致不同的反应路径。以二氧化钛为例,4 种不同的  $\text{CO}_2$  吸附结构(图 2),包括:(i) 线性结构,具有平行或垂直于表面的两种构型;(ii) 单齿碳酸盐结构,其中碳酸盐与表面的 Ti 中心结合,或其中一个氧原子固定在晶格上;(iii) 双齿碳酸盐结构,分为桥接型(与两个相邻的 Ti 中心结合)和螯合型(与一个 Ti 中心

形成双齿键);(iv) 单齿和双齿的碳酸氢盐结构,是从相应的碳酸盐结构衍生得到<sup>[21]</sup>。 $\text{CO}_2$  的吸附会引起 Lewis 酸碱之间与光催化剂表面位点的相互作用。具体而言, $\text{CO}_2$  的氧原子会向 Lewis 酸中心提供电子,而碳原子会从 Lewis 碱中心接受电子<sup>[22]</sup>。因此,通过调整  $\text{CO}_2$  的吸附几何结构,有可能降低其与光催化剂之间的电荷转移能垒,从而促进  $\text{CO}_2$  的激活和转化。

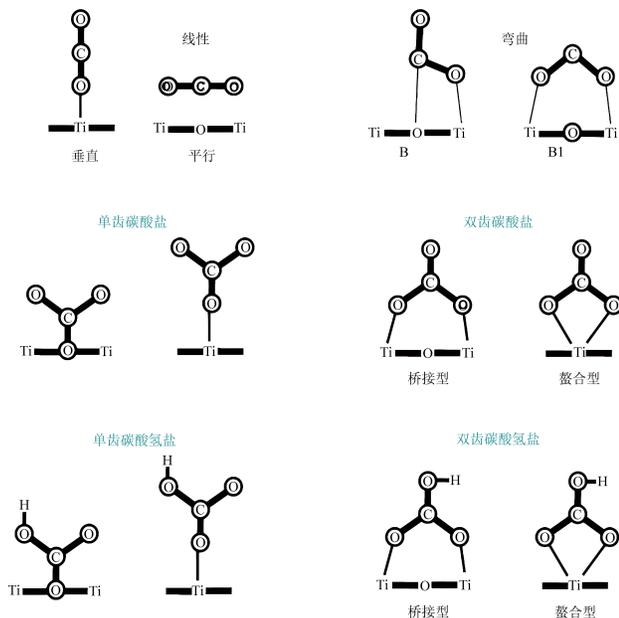


图 2  $\text{CO}_2$  在二氧化钛光催化剂表面活化<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Activation of carbon dioxide on titanium dioxide photocatalyst surface<sup>[21]</sup>

$\text{CO}_2$  吸附到催化剂表面后,可以形成  $\text{CO}_2$  自由基负离子,并生成 \*CO 中间体<sup>[24]</sup>。这些中间体可能从催化剂表面脱附形成 CO 气体,或者被进一步还原,形成含 C—H 键的中间体,比如 \*CH、\*CH<sub>2</sub>、\*CH<sub>3</sub> 和 \*CHO<sup>[25]</sup>。这些中间体往往保持在还原状态直到转变为碳的最低氧化态,即甲烷。目前大部分报道的  $\text{CO}_2$  转化产物都是 CO 和甲烷,而不是更有价值的  $\text{C}_{2+}$  产物。随着材料化学和光催化  $\text{CO}_2$  转化技术的发展,研究人员逐渐明晰  $\text{C}_{2+}$  产物的生成机制和相应的 C—C 耦合过程。该进展可以精准调控反应中的催化位点,以有效稳定中间体。催化剂表面形成的  $\text{CO}_2$  负离子能与质子和光生电子反应,转变成各种中间体(如含 \*CO 和 C—H 键的物种)。通常,这些中间体的稳定有助于形成催化剂表面 C—C 键,进而生成有价值的  $\text{C}_{2+}$  产品。目前报道的 C—C 耦合过程包括:(a) \*CO 二聚体的形成,(b) \*CO 与 \*CHO(羟甲基酯)的加氢耦合、\*CO 和 \*CHO 的进一步耦

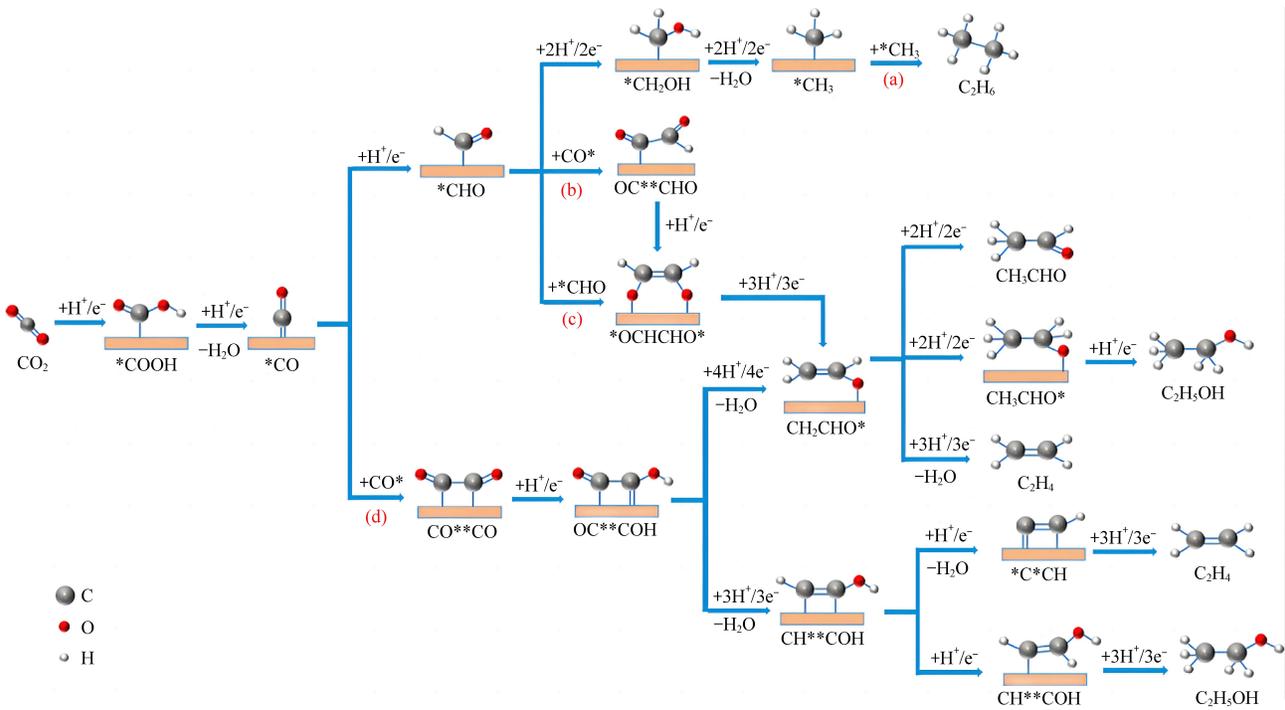


图3 CO<sub>2</sub>光催化转化为C<sub>2+</sub>产物的途径示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of the pathway for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2+</sub> products<sup>[23]</sup>

合形成 \*COCHO<sup>[26]</sup>, (c) \*CHO 的二聚体形成<sup>[27]</sup>, 以及(d) \*CH<sub>3</sub> 的耦合形成乙烷, 如图3所示。这些 C—C 耦合产物, 即 C<sub>2+</sub> 中间体, 包括碳氢化合物和氧化物, 通过进一步的质子耦合和电子转移转化为各种最终产物<sup>[28-29]</sup>。

### 3 增强 C—C 偶联的策略

#### 3.1 缺陷工程

在材料科学中, 缺陷是指与晶格结构的不规则性相关的现象。这些不规则性可以在材料的生长阶段自然产生, 或在后续处理中人为引入。氧空位和离子掺杂较容易形成, 并且在光催化 CO<sub>2</sub> 转化的研究中得到了广泛的应用<sup>[30-31]</sup>。缺陷对于提高光生载流子的分离效率、扩大光的吸收范围以及提供更多的催化活性位点都有积极作用, 并已证实可以有效提升光催化 CO<sub>2</sub> 转化的性能<sup>[32-33]</sup>。此外, 近期的研究显示, 通过缺陷工程可以调控光催化过程中产物的选择性<sup>[34]</sup>。这对于 C<sub>2+</sub> 产品的制备提供了巨大的可能性, 进一步凸显了缺陷工程在光催化领域的多功能性和潜力。

##### 3.1.1 氧空位

在材料的内部晶格结构中, 缺失一个原子就形成了空位缺陷。以金属氧化物为例, 可以通过

还原反应移除氧原子。这种移除会导致产生具有较低价态的未完全配位金属原子。这些未完全配位金属原子不仅能够充当电子的储存点, 还能作为中间产物稳定和 C—H 耦合反应的活性点<sup>[35-38]</sup>。例如, DAI 等<sup>[39]</sup> 研究了三维 (3D) Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 材料在光催化 CO<sub>2</sub> 转化中的应用 (图 4 (a) (b))。研究发现, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 中的氧空位对于提高光生载流子的分离效率至关重要, 同时也作为捕获 CO<sub>2</sub> 的活性位点。此外, 氧空位的存在揭露了未完全配位的钼位点, 对于稳定 \*CH<sub>3</sub>O 中间体的形成起到关键作用 (图 4(c)), 并促进了在可见光 (使用 300 W 氙灯和 420 nm 截止滤光器) 照射下 \*CH<sub>3</sub>O 的耦合, 生成乙醇。实验结果显示, 经过优化处理的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 在缺氧条件下产生了大量的甲醇 (产率达到 35.5 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>), 并且乙醇的产量也显著增加 (产率达到 3.43 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>)。

BILLO 等<sup>[40]</sup> 通过在缺氧的二氧化钛上引入镍纳米团簇进行改性, 创建了一个双活性位点系统, 这些位点加速了光催化 CO<sub>2</sub> 转化过程。研究还发现 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附效应增强, 这有效降低反应所需的活化能, 对选择性生成 C<sub>2+</sub> 产品起到了关键作用。通过测试, 在使用 300 W 卤素灯作为光源进行 6 h 反应后, 对乙醛的生产具有 100% 的选择性, 产量达到了 10 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。

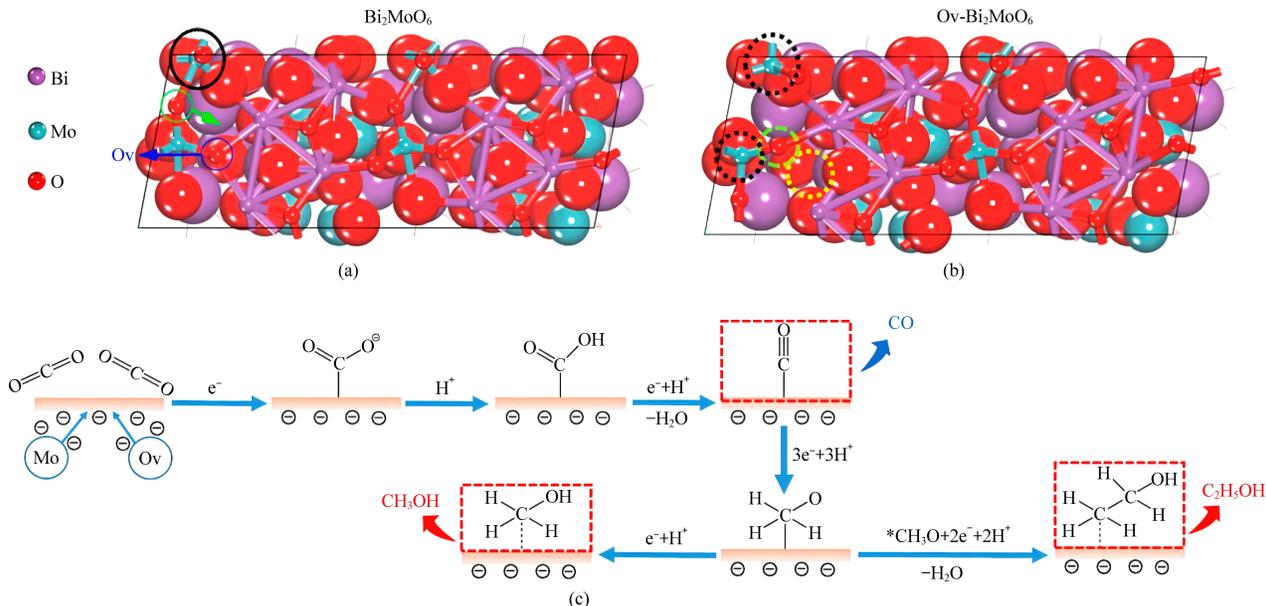


图4 (a) Bulk-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和(b) Ov-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>示意图, (c)通过光催化CO<sub>2</sub>转化形成乙醇的示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of (a) bulk-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and (b) Ov-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. (c) Schematic illustration of the formation of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH through photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion<sup>[39]</sup>

### 3.1.2 掺杂

除了氧空位,离子掺杂也是一种有效的缺陷工程手段,它可以作为电子的供体或受体来提供表面催化位点。最近的研究表明,掺杂能显著增强光催化CO<sub>2</sub>转化为C<sub>2+</sub>产品的选择性<sup>[41-42]</sup>。

例如,LI等<sup>[43]</sup>将二氧化钛(MIL-125(Ti))、Co(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)和Cu(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)的前驱体混合,然后通过煅烧合成了Co和Cu共掺杂的二氧化钛。研究表明,Cu的引入削弱了C=O的键合,从而快速激活了CO<sub>2</sub>。因此,Cu掺杂后,二氧化钛在光催化CO<sub>2</sub>转化中的性能显著提高,主要产物为CO和甲烷。值得注意的是,进一步的Co掺杂不仅提高了光催化性能,还增强了对C<sub>2+</sub>产品的选择性。这是因为Co离子可以作为甲基自由基的稳定剂,进而促进甲基与其他中间体的结合形成C<sub>2+</sub>产品。结果显示,在250 cm<sup>3</sup>的微高压反应釜中,反应器在使用氮气净化30 min去除所有杂质,然后用300 W氙灯照射3 h后,Co和Cu共掺杂的二氧化钛在光催化CO<sub>2</sub>转化性能方面表现出色,生成了大量的CO、甲烷、乙烷和丙烷,分别为50.19、59.60、89.20和3.36 μmol·h<sup>-1</sup>。反应产物每30 min通过气相色谱仪(GC-9860-5C)进行测量,其中导热检测器用于检测,而火焰电离检测器用于检测碳氢化合物。

## 3.2 催化剂负载

助催化剂通过改变光催化剂的电子结构和表

面特性以增强光催化剂性能。合适的助催化剂可以通过创造有效的反应位点和降低表面氧化还原反应的活化能来提升反应效率<sup>[44]</sup>。在生成C<sub>2+</sub>产品的过程中,一个理想的共催化剂能够帮助电子-空穴对的分离,提供催化活性位点,并降低反应的能量门槛<sup>[45]</sup>。在众多材料中,铜(Cu)因其独特的性质而展现出巨大的应用潜力,这些性质包括对\*CO的负吸附能和对氢的正吸附能。例如,CHENG等<sup>[46]</sup>的研究中,使用了铜修饰的二氧化钛纳米棒作为光催化CO<sub>2</sub>转化的助催化剂。铜的引入对促进\*CHO中间体的形成起到了关键作用。研究显示,CO<sub>2</sub>转化的主要产物是甲醇和乙醇。为了提升反应的效率,研究者们设计了一种光流控微型平面反应器优化反应物的传输。这种创新方法利用铜修饰的二氧化钛进行光催化CO<sub>2</sub>转化,取得了显著的甲醇和乙醇产率,分别高达24 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>和47 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,展示了该系统在持续生产燃料方面的潜在能力。

此外,WANG等<sup>[47]</sup>通过在CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结中添加Cu<sup>δ+</sup>位点,提高了金属表面活性位点,并促进了Cu—Ce双活性位点的形成。这些位点的协同作用降低了\*CO中间体的再生和二聚的能量障碍,提高了CO<sub>2</sub>转化效率。电子自旋共振(ESR)和原位红外研究进一步证实了\*COOH中间体的形成和转化为\*CO的过程,以及\*CO中间体的耦合形成\*COCO并有效还原生成乙烯。

优化的  $\text{Cu}^{\delta+}$  修饰  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  在光照 5 h 后, 乙烯产率达到  $4.51 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 选择性 73.9%, 表明  $\text{Cu}^{\delta+}$  修饰在促进光催化  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{C}_{2+}$  产品选择性方面的潜力。

在提升光催化效能方面, 利用两种或更多种金属作为共催化剂已经显示出显著的潜力。GUO 等<sup>[48]</sup> 发现原子级分散的 In 和 Cu 作为共催化剂, 在增强聚合物氮化碳 (PCN) 光催化  $\text{CO}_2$  转化能力上展现了协同作用。In-Cu/PCN 光催化剂具有最短的平均激发态衰减寿命 (603 ps), 显著优于其他样品。光生电子高效迁移至 In-Cu 共催化剂, 实现载流子快速分离。在  $\text{C}_{2+}$  产物选择性反应中, \* COCO 中间体起关键作用。具体而言, Cu 促进  $\text{CO}_2$  活化形成 \* COOH 和 \* CO 中间体, 部分 \* CO 在 In 上形成不稳定中间体, 随后 Cu 和 In 上邻近的 \* CO 耦合成 \* COCO, 随后加氢进一步转化为乙醇。结果表明, In-Cu/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂表现出高乙醇选择性 (92%) 和产率 ( $28.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 远超其他对照组。

除了铜基共催化剂, 如 Pt 和 Pd 等共催化剂也增强了光催化  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{C}_{2+}$  产物的选择性。例如, SHIN 等<sup>[49]</sup> 通过引入石墨烯纳米片, 显著提高了光催化  $\text{CO}_2$  转化为乙烷的选择性, 尤其是在 Pt/TiO<sub>2-x</sub> 体系中。当使用 Pt/TiO<sub>2-x</sub> 催化剂时, 主要产物为甲烷, 但石墨烯的包覆使得乙烷产量大幅提升, 归因于石墨烯纳米片能够稳定甲基中间体, 使其进一步耦合形成乙烷。实验结果表明, 经过优化的石墨烯包覆 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化剂在模拟光照 42 h 条件下, 显示出显著的乙烷 ( $1.83 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 和甲烷产量 ( $6.17 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 证实了基于石墨烯的共催化剂在提升光催化  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{C}_{2+}$  产物方面的巨大潜力。

### 3.3 异质结

将两种或更多不同的半导体材料耦合形成异质结构, 已在光催化领域展现出巨大潜力。这主要得益于异质结构能够有效提升光生载流子分离的效率。最近对 S 型和直接 Z 型异质结的研究不仅继承了这些优点, 还通过优化系统的还原和氧化能级, 进一步提升了催化效率。特别值得注意的是, 由于 S 型和直接 Z 型异质结优化后的还原能级有利于促进 C—C 键的耦合反应, 因此这些结构在促进  $\text{C}_{2+}$  产品的生成方面备受关注<sup>[50-52]</sup>。例如, YANG 等<sup>[53]</sup> 研究由二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 和共价有机框架 (COFs) 构成的直接 Z 型异质结。通过

XPS 和 DFT 计算证实了内部电场的形成, 该电场加速载流子迁移, 提高载流子分离效率。原位研究表明  $\text{MoS}_2/\text{COF}$  异质结上  $\text{CO}_2$  转化过程中 \* COCO 中间体的形成, 证实了 C—C 偶联反应的进行。\* COCO 的形成归因于 \* CO 中间体在  $\text{MoS}_2$  上的稳定及其电子在  $\text{MoS}_2/\text{COF}$  界面的加速转移。此协同作用使  $\text{MoS}_2/\text{COF}$  系统在光催化  $\text{CO}_2$  转化为乙烷的性能上优于单独的  $\text{MoS}_2$  和 COFs, 实现了高产量和选择性。在特定光照条件下, 乙烷的产率达到  $56.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 选择性达到 83.8%。研究结果证实了直接 Z 型异质结在促进  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{C}_{2+}$  产品方面的潜力。

YU 等<sup>[54]</sup> 开发了具有层状多孔缺陷的 UiO-66 (d-UiO-66) 和  $\text{MoS}_2$  的异质结, 用于光催化  $\text{CO}_2$  转化。实验发现  $\text{MoS}_2$  中未饱和 Mo 原子与缺陷 UiO-66 中的  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  节点形成 Mo—O—Zr 双金属位点, 促进光生载流子的迁移。此外, 理论计算表明, 这些双金属位点因电荷极化, 降低了 C—C 耦合的能量障碍。在  $\text{CO}_2$  转化过程中, \* COOH 是关键中间体, Zr—O—Mo 位点促进两个 \* COOH 间的 C—C 耦合, 形成 \* HOOC—COOH 中间体, 并最终生成  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 。实验结果表明, d-UiO-66/ $\text{MoS}_2$  异质结在光催化  $\text{CO}_2$  转化活性和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  选择性方面优于单独组分, 揭示了提供双重活性位点的潜在应用。

### 3.4 局域表面等离子体共振效应

等离子体金属是一类特殊的金属, 其特点在于与共振光子之间有着密切的相互作用, 这种现象被称为局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应, 可以理解为共振光子激发出价电子的集体振动<sup>[55]</sup>。在等离子体金属中, 这种相互作用导致了一些独特的性质, 如局部电磁场的增强、高能量的“热”电子和空穴的生成, 以及热量和辐射热的释放<sup>[56]</sup>。在光催化的应用中, 等离子体金属可以作为高效的光捕获元件, 产生活性电子和空穴, 触发所需的化学反应。值得注意的是, 近期研究表明, 在光催化剂中使用等离子体金属可以带来显著的优势, 尤其是在加速光催化  $\text{CO}_2$  转化过程中 C—C 偶联反应的能力方面。

等离子体金纳米粒子上的多电子转移和 C—C 偶联反应机制较为复杂。YU 等<sup>[57]</sup> 发现 Au 纳米粒子可促进光催化  $\text{CO}_2$  转化为甲烷和乙烷。实验中使用醇作为反应物, 300 W 氙灯作为光源, 在热电池中进行转化。结果表明, 光源的强度和

波长对产物生成有一定影响。当使用 532 nm 光源时,产量较低,原因在于 Au 纳米粒子在此波长下产生的激发态电子和空穴迅速重组,而使用 488 nm 光源时,带间跃迁减缓了载流子重组速率,使得更多光生电子参与 CO<sub>2</sub> 转化,增加了乙烷产量。当光强度超过 300 mW · cm<sup>-2</sup> 时,乙烷产量显著增加,这归因于 Au 等离子体诱导的热电子转移过程。在较低光强度下,热电子帮助还原 CO<sub>2</sub> 生成甲烷,而在高光强度下,热电子转移加快,与 \*CO 反应生成乙烷。

等离子体金属不仅能够作为光捕获元件直接使用,还能够提升其他光催化剂的效能。比如,JI 等<sup>[58]</sup> 通过将等离子体 Au 修饰到氧化铈上,提高

了光催化 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2+</sub> 产物的选择性。实验结果表明,未修饰的氧化铈因载流子分离效率低,主要生成 CO。DFT 计算显示 Au 修饰后形成的 Au—O—Ce 位点有效稳定了 \*CO 中间体,原位红外表征进一步验证了修饰后氧化铈表面 \*CO 吸附量增加。\*COCO 和 \*COCO<sub>H</sub> 中间体的存在表明稳定的 \*CO 可耦合生成乙烷。Au/CeO<sub>2</sub> 光催化剂改进后,乙烷产量和选择性显著提高,分别达到了 11.07 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 和 65.3%。

增强 C—C 偶联的方式众多,但每种方式都存在不足之处,见表 2。考虑到产物选择性和经济性,应权衡其优势和缺点。

表 2 增强 C—C 偶联方式的缺点

Table 2 Disadvantages of enhanced C—C coupling

策略	主要缺点
缺陷工程	氧空位可能在反应过程中被填补,导致催化剂活性的下降;也可能导致催化剂表面活性位点的不均一,这可能会影响催化剂的性能和反应的可重复性;可能诱发副反应,如氧化还原反应,这会消耗反应物并降低产物的收率
催化剂负载	离子掺杂的过程需要精确的控制,包括掺杂元素的种类、浓度和分布,这在实验操作上可能比较困难。离子掺杂引入的新活性位点可能会使得催化机理变得更加复杂,影响对反应路径的理解和优化
异质结	引入助催化剂会增加催化系统的复杂性,可能需要额外的步骤来引入、固定或回收助催化剂,这可能增加整个过程的成本和操作难度。某些助催化剂可能具有毒性,对操作人员和环境构成威胁
等离子体共振	异质结的制备通常涉及多步骤和复杂的工艺流程,这可能增加制备成本和时间。异质结的组成材料可能在长时间的光照和反应条件下发生分解或相互作用,导致催化剂稳定性下降
	局部等离子体共振效应通常需要金属纳米颗粒(如金、银、铜等)来实现,这限制了可用材料的范围,并可能增加成本。局部等离子体共振可能导致局部温度升高,这个热效应可能会影响催化剂的稳定性和反应的选择性

## 4 总结与展望

通过研究得出,从 CO<sub>2</sub> 生成 C<sub>2+</sub> 产物的关键步骤是 C—C 偶联,其速率由表面吸附物的停留时间、获得两个吸附物的电子和两个形成的 C<sub>1</sub> 中间体或自由基的二聚所决定。其选择性受多种因素的影响,包括光吸收的效率、光催化剂的能带结构、光激发电子-空穴对的分离、光催化剂的表面活性位点、反应物的吸附/活化以及中间体的吸附/解吸。为了推进光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 C<sub>2+</sub> 产物的研究长足发展,仍有几个问题需要尽快解决。

(1) 目前 C<sub>2+</sub> 产品的产量仍处于 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 水平,与捕获 CO<sub>2</sub> 相比,这远不能满足工业生产需要。此外,随着 CO<sub>2</sub> 转化率的增加,对 C<sub>2+</sub> 产物的选择性往往在一定程度上减少,反之亦然。如何有效地驱动 CO<sub>2</sub> 的光催化还原以高选择性靶向 C<sub>2+</sub> 产物一直是研究热点。

(2) 在光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 C<sub>2+</sub> 产品领域的检测

标准仍需改进,以确保数据的可靠性。一方面,应通过同位素标记实验来确定产品中的碳源,以减少反应体系中残留的碳物质(如表面吸附的有机物质或溶剂)可能产生的干扰。另一方面,对于不添加额外反应物的体系,竞争产物 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 等氧化产物应与含碳产物一起监测,以验证反应的化学计量学。

(3) 迫切需要深入了解光催化 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2+</sub> 产物的机制。考虑到 C<sub>2+</sub> 产物的种类或中间产物可能出现在催化剂的表面但不一定出现在最终产物中等情况,整个反应过程较为复杂多变。精确的检测和原位表征可以为掌握反应过程中形成的表面中间体的全面轮廓提供一定的技术支持,启发下一步朝着合成 C<sub>2+</sub> 产物而努力。

(4) 需要进行充分理论模拟计算,为进一步解释光催化 CO<sub>2</sub> 为 C<sub>2+</sub> 化合物的作用机理提供理论指导。文献中报道的大多数理论计算都集中在光催化剂表面简化模型的热力学势垒的计算,而动

参考文献 (References):

- [1] SINGH H M, KOTHARI R, GUPTA R, et al. Bio-fixation of flue gas from thermal power plants with algal biomass: Overview and research perspectives [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 245: 519–539.
- [2] YALCIN S, KONUKMAN A E Ş, MIDILLI A. A perspective on fossil fuel based flue gas emission reduction technologies [J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2020, 10(4): 664–677.
- [3] XIE Kechang, LI Wenying, ZHAO Wei. Coal chemical industry and its sustainable development in China [J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4349–4355.
- [4] TRAN Q M. Projection of fossil fuel demands in Vietnam to 2050 and climate change implications [J]. *Asia & the Pacific Policy Studies*, 2019, 6(2): 208–221.
- [5] LI Yifei, WEI Yuechang, HE Wenjie, et al. Ordered macroporous structured TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(12): 108417.
- [6] YANG Yuxiang, PAN Yunxiang, TU Xin, et al. Nitrogen doping of indium oxide for enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107613.
- [7] HE Wenjie, WEI Yuechang, XIONG Jing, et al. Insight into reaction pathways of CO<sub>2</sub> photoreduction into CH<sub>4</sub> over hollow microsphere Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-supported Au catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133540.
- [8] HE Wenjie, XIONG Jing, TANG Zhiling, et al. Localized surface plasmon resonance effect of bismuth nanoparticles in Bi/TiO<sub>2</sub> catalysts for boosting visible light-driven CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, 2024, 344: 123651.
- [9] WANG Yingli, HE Wenjie, XIONG Jing, et al. MIL-68 (In)-derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> S-scheme heterojunction with hierarchical hollow structure for selective photoconversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels [J]. *Fuel*, 2023, 331: 125719.
- [10] TANG Zhiling, WANG Chujun, HE Wenjie, et al. The Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/3DOM-WO<sub>3</sub> photocatalysts with enhanced activity for CO<sub>2</sub> photoreduction into CO [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(2): 939–942.
- [11] HE Wenjie, WEI Yuechang, XIONG Jing, et al. Variable valence Mo<sup>5+</sup>/Mo<sup>6+</sup> ionic bridge in hollow spherical g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts for promoting selective visible light-driven CO<sub>2</sub> photoreduction into CO [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 361–372.
- [12] HE Wenjie, WEI Yuechang, XIONG Jing, et al. Boosting selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO over Dual-core@shell structured Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts with strong interaction interface [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121850.
- [13] TANG Zhiling, HE Wenjie, WANG Yingli, et al. Ternary heterojunction in rGO-coated Ag/Cu<sub>2</sub>O catalysts for boosting selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction into CH<sub>4</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 311: 121371.
- [14] XIE Shunji, MA Wenchao, WU Xuejiao, et al. Photocatalytic and electrocatalytic transformations of C<sub>1</sub> molecules involving C—C coupling [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 37–89.
- [15] WU Yang, HU Qinyuan, CHEN Qingxia, et al. Fundamentals and challenges of engineering charge polarized active sites for CO<sub>2</sub> photoreduction toward C<sub>2</sub> products [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56(18): 2500–2513.
- [16] SUN Fuli, LIN Cunbiao, ZHANG Wei, et al. Dual activation and C—C coupling on single atom catalyst for CO<sub>2</sub> photoreduction [J]. *NPJ Computational Materials*, 2023, 9: 220.
- [17] YIN Jinlin, LI Dongyang, SUN Chen, et al. Solar-driven conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> products by the 3d transition metal intercalates of layered lead iodides [J]. *Advanced Materials*, 2024: 2403651.
- [18] LI Jiachen, WANG Liguu, CAO Yan, et al. Recent advances on the reduction of CO<sub>2</sub> to important C<sup>2+</sup> oxygenated chemicals and fuels [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(11): 2266–2279.
- [19] LIU Lichen, PUGA A V, CORED J, et al. Sunlight-assisted hydrogenation of CO<sub>2</sub> into ethanol and C<sup>2+</sup> hydrocarbons by sodium-promoted Co@C nanocomposites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 186–196.
- [20] HAO Jingxuan, YANG Dong, WU Jingjing, et al. Utilizing new metal phase nanocomposites deep photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130190.
- [21] MINO L, SPOTO G, FERRARI A M. CO<sub>2</sub> capture by TiO<sub>2</sub> anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(43): 25016–25026.
- [22] LIU Peng, PENG Xingcui, MEN Yulong, et al. Recent progresses on improving CO<sub>2</sub> adsorption and proton production for enhancing efficiency of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by H<sub>2</sub>O [J]. *Green Chemical Engineering*, 2020, 1(1): 33–39.
- [23] LIAO Le, XIE Guanshun, XIE Xiuqiang, et al. Advances in modulating the activity and selectivity of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to multicarbon products [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(6): 2766–2781.
- [24] WANG Yiou, CHEN Enqi, TANG Junwang. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(12): 7300–7316.
- [25] JIANG Mengpei, HUANG Keke, LIU Jinghai, et al. Magnetic-field-regulated TiO<sub>2</sub>{100} facets: A strategy for C—C coupling in CO<sub>2</sub> photocatalytic conversion [J]. *Chem*, 2020, 6(9): 2335–2346.
- [26] DU C, WANG X, CHEN W, et al. CO<sub>2</sub> transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis [J]. *Materials Today Advances*, 2020, 6: 100071.
- [27] FORS S A, MALAPIT C A. Homogeneous catalysis for the

- conversion of CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, and CH<sub>4</sub> to C<sub>2+</sub> chemicals *via* C—C bond formation[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 4231–4249.
- [28] LIU Qiong, CHENG Hui, CHEN Tianxiang, et al. Regulating the \*OCCHO intermediate pathway towards highly selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>3</sub>CHO over locally crystallized carbon nitride[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(1): 225–233.
- [29] BIRDJA Y Y, PÉREZ GALLENTE E, FIGUEIREDO M C, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. Nature Energy, 2019, 4(9): 732–745.
- [30] JIAO Haimiao, WANG Chao, XIONG Lunqiao, et al. Insights on carbon neutrality by photocatalytic conversion of small molecules into value-added chemicals or fuels[J]. Accounts of Materials Research, 2022, 3(12): 1206–1219.
- [31] KUMAR A, RAIZADA P, HOSSEINI BANDEGHARAEI A, et al. C-, N-Vacancy defect engineered polymeric carbon nitride towards photocatalysis: Viewpoints and challenges[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(1): 111–153.
- [32] BAIYunxia, LI Mei, LIU Xuemei, et al. Ti<sup>3+</sup> defective TiO<sub>2</sub>/CdS Z-scheme photocatalyst for enhancing photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> products[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(25): 8724–8737.
- [33] MAARISSETTY D, MARY R, HANG Daren, et al. The role of material defects in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Interfacial properties, thermodynamics, kinetics and mechanism[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2022, 64: 102175.
- [34] PARK D, CHOI J W, CHUN H, et al. Increasing CO binding energy and defects by preserving Cu oxidation state *via* O<sub>2</sub><sup>-</sup> plasma-assisted N doping on CuO enables high C<sup>2+</sup> selectivity and long-term stability in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(13): 9222–9233.
- [35] NI Baoxin, ZHANG Guiru, WANG Huiming, et al. Correlating oxidation state and surface ligand motifs with the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction to C<sub>2</sub> products[J]. Angewandte Chemie, 2023, 135(6): 2215574.
- [36] PATNAIK S, SAHOO D P, PARIDA K. Recent advances in anion doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts: A review[J]. Carbon, 2021, 172: 682–711.
- [37] MA Jun, LONG Ran, LIU Dong, et al. Defect engineering in photocatalytic methane conversion[J]. Small Structures, 2022, 3(1): 2100147.
- [38] AI Minhua, ZHANG Jingwen, WU Yiwei, et al. Role of vacancies in photocatalysis: A review of recent progress[J]. Chemistry—An Asian Journal, 2020, 15(22): 3599–3619.
- [39] DAI Weili, LONG Jianfei, YANG Lixia, et al. Oxygen migration triggering molybdenum exposure in oxygen vacancy-rich ultra-thin Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoflakes: Dual binding sites governing selective CO<sub>2</sub> reduction into liquid hydrocarbons[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 61: 281–289.
- [40] BILLO T, FU Fangyu, RAGHUNATH P, et al. Ni-nanocluster modified black TiO<sub>2</sub> with dual active sites for selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Small, 2018, 14(2): 1702928.
- [41] FENG Jiaqi, WU Limin, LIU Shoujie, et al. Improving CO<sub>2</sub>-to-C<sub>2+</sub> product electroreduction efficiency *via* atomic lanthanide dopant-induced tensile-strained CuO<sub>x</sub> catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(17): 9857–9866.
- [42] YANG Chen, WANG Bin, WEN Yueli, et al. Composition control of CuFeZn catalyst derived by PDA and its effect on synthesis of C<sup>2+</sup> alcohols from CO<sub>2</sub>[J]. Fuel, 2022, 327: 125055.
- [43] LI Naixu, WANG Bingbing, SI Yitao, et al. Toward high-value hydrocarbon generation by photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in water vapor[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(6): 5590–5602.
- [44] HEZAM A, NAMRATHA K, DRMOSH Q A, et al. CeO<sub>2</sub> nanostructures enriched with oxygen vacancies for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(1): 138–148.
- [45] XIE Shunji, WANG Yu, ZHANG Qinghong, et al. MgO- and Pt-promoted TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3644–3653.
- [46] CHENG Min, YANG Sen, CHEN Rong, et al. Copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod thin films in optofluidic planar reactors for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 9722–9732.
- [47] WANG Ting, CHEN Liang, CHEN Cong, et al. Engineering catalytic interfaces in Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for synergistically boosting CO<sub>2</sub> reduction to ethylene[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 2306–2318.
- [48] SHI Hainan, WANG Haozhi, ZHOU Yichen, et al. Atomically dispersed indium-copper dual-metal active sites promoting C—C coupling for CO<sub>2</sub> photoreduction to ethanol[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(40): e202208904.
- [49] SORCAR S, THOMPSON J, HWANG Y, et al. High-rate solar-light photoconversion of CO<sub>2</sub> to fuel: Controllable transformation from C<sub>1</sub> to C<sub>2</sub> products[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(11): 3183–3193.
- [50] YAN Ke, WU Donghai, WANG Ting, et al. Highly selective ethylene production from solar-driven CO<sub>2</sub> reduction on the Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> catalyst with In-S<sub>v</sub>-Bi active sites[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(4): 2302–2312.
- [51] WU Chunyuan, LEE C J, YU Y H, et al. Efficacious CO<sub>2</sub> photoconversion to C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> hydrocarbons on upright SnS-SnS<sub>2</sub> heterojunction nanosheet frameworks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 4984–4992.
- [52] ZHANG Guoqiang, WANG Zhiqi, WU Jinhu. Construction of a Z-scheme heterojunction for high-efficiency visible-light-driven photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Nanoscale, 2021, 13(8): 4359–4389.
- [53] YANG Xianheng, LAN Xingwang, ZHANG Yize, et al. Ra-

- tional design of MoS<sub>2</sub>@COF hybrid composites promoting C—C coupling for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to ethane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122393.
- [54] YU Fengyang, JING Xu, WANG Yao, et al. Hierarchically porous metal-organic framework/MoS<sub>2</sub> interface for selective photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O into CH<sub>3</sub>COOH [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(47): 24849-24853.
- [55] PAN Shanlin, LI Xiao, YADAV J. Single-nanoparticle spectroelectrochemistry studies enabled by localized surface plasmon resonance[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(35): 19120-19129.
- [56] VERMA R, BELGAMWAR R, POLSHETTIWAR V. Plasmonic photocatalysis for CO<sub>2</sub> conversion to chemicals and fuels [J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(5): 574-598.
- [57] YU S, WILSON A J, HEO J, et al. Plasmonic control of multi-electron transfer and C—C coupling in visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction on Au nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2189-2194.
- [58] JI Jixiang, LI Ruru, ZHANG Hao, et al. Highly selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to ethane over Au-O-Ce sites at micro-interface [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122020.