

文章编号: 1001-3555(2023)02-0174-13

光催化还原二氧化碳全反应的研究进展

叶 朕, 罗皓霖, 江 治*, 上官文峰

(上海交通大学 燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

摘要: 通过光催化将二氧化碳(CO₂)还原为可持续的绿色太阳能燃料是同时解决环境问题和能源危机的极具前景的方案。尽管迄今为止已经进行了广泛的研究,但实现高转化率、高选择性和高稳定性的光催化二氧化碳还原仍有许多障碍。如将水作为电子供体而非牺牲试剂,能够使反应的吉布斯自由能变 $\Delta G > 0$,这对于真正实现理想化的人工光合作用至关重要,但同时也会为光催化还原 CO₂ 体系带来更多的挑战。我们首先简要介绍了光催化还原 CO₂ 的机理与挑战,而后根据目前光催化还原 CO₂ 在无牺牲剂体系中出现的问题总结了对应的策略以及最新的研究进展,包括能带结构的调整、助催化剂的负载、异质结的构建、MOFs 与 COFs 材料的设计等方面,最后对目前仍未解决的问题以及未来实现工业化应用的阻碍进行了总结。

关键字: 光催化; 二氧化碳还原; 人工光合作用

中图分类号: O643.36; O644.1

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.02.007

近年来,随着能源枯竭与全球升温日益严重,二氧化碳(CO₂)的排放与处理越来越受到重视。根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)的报告显示,如果保持现有的二氧化碳排放速度,到2100年大气中的二氧化碳含量将达到 5.90×10^{-4} 体积分数^[1]。如何将捕捉处理 CO₂ 与发展清洁能源相结合,成为科学界亟需解决的问题,各个国家也制定了相关的政策与发展战略。以 CO₂ 和 H₂O/H₂ 作为原料,通过催化剂的催化作用,生成 CO 和各种高附加值的含碳化合物,是解决上述问题最有吸引力、最可行也是最理想的方案之一。目前为止,催化还原 CO₂ 主要分为3种途径:电催化、热催化以及光催化。其中,利用太阳能的光催化还原 CO₂ 过程,即人工光合作用,可以模拟自然光合作用,并通过更环保的方式完美地实现太阳能燃料和高附加值化合物(如一氧化碳(CO)、甲酸、甲烷和甲醇)的生产。

Inoue 在 1979 年发表了开创性的工作,揭示了氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)等半导体的悬浮液在光照下能够可选择性地将 CO₂ 还原为甲酸、甲醛、甲醇和甲烷等有机化合物。迄今为止,用于还原 CO₂ 的光催化剂层出不穷,例如二氧化钛^[2-4]、CdS、ZnO、WO₃、NaNbO₃、ZnGa₂O₄^[5-6]、水

滑石(LDHs)^[7-11]、无机钙钛矿卤化物(CsPbBr₃)^[12-13]、金属-有机框架化合物(MOFs)^[14-15]以及非金属半导体(如 *g*-C₃N₄)等。尽管如此,由于光催化剂复杂的多电子还原动力学、低量子效率(催化活性)、不稳定性和较低的还原选择性,几十年来,用于光催化还原 CO₂ 的材料最新研究进展仍落后于光催化分解水^[16]。例如, Sayama 等^[17]证实了在二氧化锆(ZrO₂)上光催化分解水的速率比选择性还原 CO₂ 的速率高 100 多倍。因此,总结并分析光催化 CO₂ 和水选择性转化为碳氢化合物或液体燃料的核心问题以及最新进展,对于加快人工“光合作用”的研究具有重要意义。

光催化还原 CO₂ 反应根据有无使用牺牲剂可分为牺牲剂体系和无牺牲剂体系。牺牲剂能消耗空穴、还能防止 CO₂ 的还原产物被空穴进一步氧化,相关研究受到广泛关注。常用的牺牲剂有三乙醇胺、三甲胺等,但同时也会带来其它问题,如高成本、毒性和测试不确定性^[18]。而无牺牲剂体系作为最理想的 CO₂ 还原反应体系与路径,对于未来实现完全碳循环有着更为深远的意义。目前在光催化还原 CO₂ 的领域中的综述性文献,大多聚焦在添加牺牲剂的体系,而我们则着重于无牺牲剂体系下的光

收稿日期: 2022-12-03; 修回日期: 2022-12-31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21872093); 国家重点基础研究发展规划资助项目(编号: 2018YFB1502001) (The National Natural Science Foundation of China (No.21872093); The National Key Research and Development Program of China (No.2018YFB1502001)).

作者简介: 叶朕(1997-), 男, 硕士研究生, 光催化, Tel: 13182988197, E-mail: yezhen3@sjtu.edu.cn(YE Zhen (1997-), male, Master, Photocatalysis, Tel: 13182988197, E-mail: yezhen3@sjtu.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: zhijiang@sjtu.edu.cn. Tel: 15921336847.

催化还原CO₂研究, 综述了该领域的核心问题、研究策略与最新进展, 为后续研究提供参考.

1 CO₂还原的机理与挑战

半导体光催化还原全反应主要分为以下几个步骤: 光子的吸收; 电子-空穴对的激发、分离与迁移; CO₂的吸附以及反应位点上的氧化还原反应, 如图1所示. 从热力学上分析, 光催化还原CO₂反应要求半导体催化剂的价带顶的电位比H₂O氧化反应的电位更正, 导带底电位比CO₂还原反应的电位更负. 在此基础上, 能量大于半导体带隙的入射光都会被吸收从而激发产生光生电子和空穴, 因此, 催化剂的能带结构对于光的吸收以及最终的反应性能都有着很大的影响.

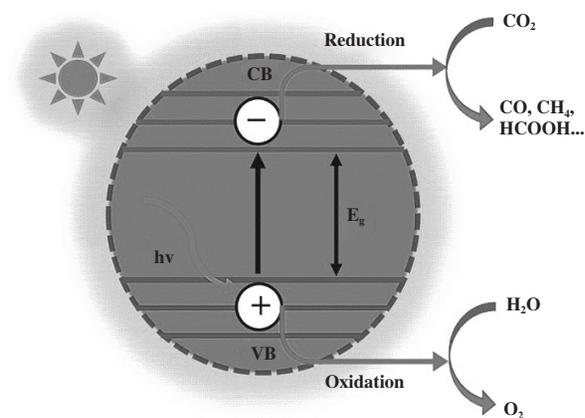


图1 光催化还原CO₂基本原理图^[19]

Fig.1 Fundamentals of CO₂ photoreduction^[19]

在入射光子被吸收并激发产生电子-空穴对后, 导带中的电子和价带中的空穴会从体相迁移到催化剂表面. 在迁移过程中会发生电子、空穴的复合反应, 剩余的载流子会到达催化剂表面吸附的CO₂分子和H₂O分子上, 进而发生氧化还原反应, 完成整个能量转换过程. 由于电子和空穴的复合比催化剂界面上的电荷转移和消耗过程快得多, 因此光激发电载流子的寿命必须足够长才能完成氧化还原反应.

由于整个还原反应是由上述几个复杂过程构成的, 因此每一步都存在着问题与挑战, 主要存在如下挑战:

1.1 光吸收

太阳光谱包括约5%的紫外线辐射、43%的可见光辐射和52%的红外(IR)辐射. 显然, 可见光和红外区域占据了太阳光的大多数. 因此, 可以吸收

可见光/红外光的催化剂能够产生最多的光生载流子并获得最好的催化活性. 然而, 大多数常用的半导体并不具备合适的带隙或能带位置, 进而无法吸收可见光或红外光. 因此, 尽管许多宽带隙半导体的带电位适合于催化氧化还原反应, 但它们仅在较短波长段中具有活性. 例如, TiO₂是最常用的半导体光催化剂, 然而, 它的宽带隙(3.2 eV)限制了其只对紫外光(UV)区域具有吸收性($\lambda = 390$ nm), 并且纯TiO₂对于可见光下的CO₂还原是没有活性的.

1.2 载流子的分离与复合

在整个光催化还原CO₂过程中, 载流子的稳定分离与迁移是至关重要的一环. 研究表明, 载流子的快速复合是导致大多数光催化量子效率较低的最主要原因之一^[20]. 因此, 光激发电载流子的缓慢复合或快速分离是提高还原效率的关键因素. 电子和空穴之间的库仑力使得抑制它们的复合非常困难. 此外, 激发电子到基态的非辐射弛豫也会在纳秒尺度上导致电子-空穴复合. 相比之下, 半导体界面上的电子转移通常比电子-空穴的复合速率慢两到三个数量级. 因此, 半导体表面的载流子动力学决定了表面氧化还原反应的速率, 而载流子的复合也成为太阳能转换过程中的主要限制因素之一.

复合反应在催化剂的体相和表面均会发生, 通常来说, 载流子动力学与体相到表面的距离密切相关, 这也决定了体相复合的速率; 而表面复合则是由于催化剂表面上缺乏足够的活性位点或捕获态造成的. 多年来已经探索了各种策略来避免载流子的复合, 包括缺陷的形成、金属或非金属掺杂、助催化剂沉积、异质结形成等, 从而使得载流子的寿命得以增加^[21].

1.3 CO₂的吸附与活化

CO₂是具有线性几何结构的热力学稳定分子, 因此, 其在催化剂表面的吸附与活化, 同样极大地影响着整个还原反应的进程. 这一过程主要有4个关键步骤: (i)CO₂分子在催化剂表面上的吸附; (ii)CO₂分子活化以形成部分带电的CO₂⁻离子自由基或中间体; (iii)C=O键解离从而在与电子和质子反应后提供另一种化学产物; (iv)新形成的产物从催化剂表面脱附^[22]. 对于大多数金属氧化物和硫化物, CO₂的C或O原子通过2p和3d轨道的杂化与单个金属位点形成弱键, 生成中间产物^[23]. 与CO₂高度稳定的C=O键相比, 较弱的M-O或M-C键很容易裂解, 从而形成CO或更高级的烃(质子化后). 此外,

CO₂ 分子在催化剂表面上的结合性质也决定了催化反应的活性和选择性. 以 TiO₂ 为例, 一些研究表明, 金红石表面上 CO₂ 的结合能为 -0.34 eV, 而富含缺陷的 TiO₂ 上的结合能增加到 -1.08 eV^[24]. 因此, 具有氧空位或 Ti³⁺ 缺陷的 TiO₂ 为 CO₂ 分子提供了更多的结合位点, 其能够充当反应所需的活性位点.

为了增强催化剂表面的 CO₂ 吸收, 多种策略都取得了一定进展, 如暴露内表面或外表面(或扩大表面积)、增强活性位点和改善传质性能等^[25-26]. 最简单的策略就是通过使用软、硬或反应性模板来制备介孔单金属/多金属半导体, 例如介孔 TiO₂^[27]、N 掺杂的 Ta₂O₅^[28]、ZnGaNO^[29-30]、ZnGa₂O₄^[31]、In(OH)₃^[32] 等, 这些材料具有大的表面积、均匀分布的孔隙和有序的通道, 因此能够增强 CO₂ 的吸附与活化, 进而提高催化活性. 然而, 尽管小的微孔或中孔使得材料具有更大的表面积和更多的活性位点, 从而用于表面光催化, 但它们也对气体扩散产生负面影响. 因此, 为了有效平衡更大的表面积和更好的传质性能, 具有大介孔(10~50 nm)或大孔(>50 nm)的材料最近也获得了许多关注.

此外, 可以将碱性有机或无机改性剂选择性地加载到介孔半导体的多孔结构中, 以引入碱性吸附位点. 受聚乙烯亚胺结合介孔材料的启发^[33], 一些学者最近在半导体上引入了胺官能团以促进 CO₂ 的选择性光催化还原^[34-35]. 这些研究通过有机胺(如单乙醇胺(MEA))和二乙烯三胺(DETA)的简单化学吸附以及 NH₃ 介导的热剥离策略, 将末端胺基团共

价连接到不同的光催化剂纳米片上. 由于 CO₂ 和胺官能化光催化剂之间的强烈相互作用, 半导体表面上存在的含胺基团可以大大增强 CO₂ 吸附. 随后, 表面活化的 CO₂ 可以轻易地被半导体表面上的光生电子还原, 促进电荷转移和分离, 从而提高 CO₂ 的光还原速率.

1.4 催化剂的稳定性

尽管相关研究已报道了许多具有高活性的光催化还原 CO₂ 的材料, 但大多数催化剂都存在不稳定的情况. 因此, 光催化剂稳定性是严重阻碍这些催化剂投入到实际应用的主要因素. 光催化剂的不稳定性可能由多种因素造成, 包括从活性态向非活性氧化态的转变、难以还原的反应中间体的积累、产物的氧化和形态变化等^[36-37].

此外, 当光生电子(空穴)的准费米能级比半导体还原(氧化)电势更高(更低)时, 电子(空穴)会在光照下驱动半导体本身在水溶液中的退化或分解, 也被称为半导体的光腐蚀^[38-39]. 通常来说, 给定半导体的热力学氧化/还原电势可以通过从头计算模拟和使用文献中的电化学实验数据获得^[39-40]. 因此, 根据半导体的热力学氧化/还原电势和价带/导带边缘, 催化剂的热力学不稳定性可分为氧化、还原和双重光腐蚀. 还原性光腐蚀主要是由光激发电子引起的, 而氧化性光腐蚀主要是由光激发空穴引起的. 在某些情况下, 双重光腐蚀可以分别由光生电子和空穴同时引起^[39]. 图 2 总结了常用的半导体发生 3 种光腐蚀的情况. 从图中可以看出, 发生还原性

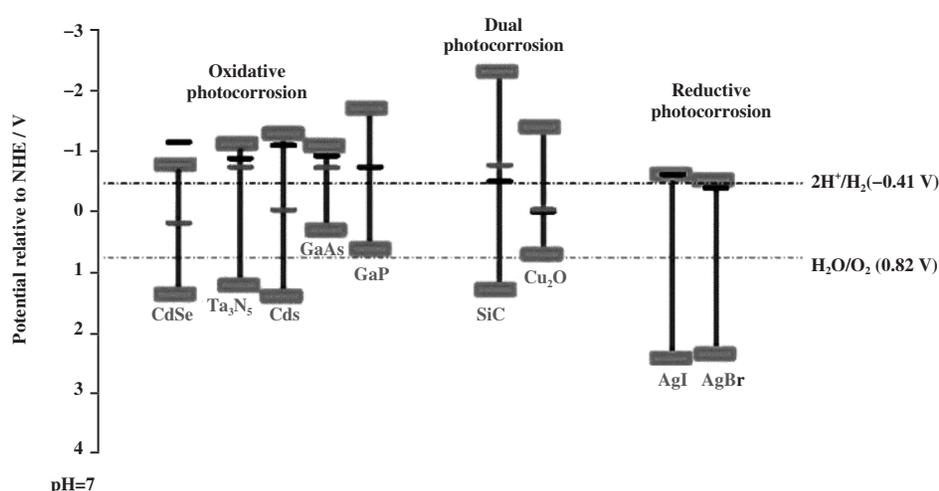


图 2 发生光腐蚀的典型半导体的能带结构和热力学还原(氧化)电势^[46]

Fig.2 Band structures and thermodynamic reduction (oxidation) potentials of typical semiconductors with oxidative, reductive and dual photocorrosion^[46]

腐蚀的主要是各种Ag基半导体材料(如 Ag_3PO_4 ^[41]、 AgBr ^[42]、 Ag_2CO_3 ^[43]), 而氧化性腐蚀主要出现在典型的非氧化物半导体中(如 CdS ^[44-45]、 GaAs 、 GaP 、 Ta_3N_5 以及 CdSe).

2 提高催化剂还原 CO_2 性能的策略

2.1 能带结构的调整

半导体的光催化性能与能带结构(带隙和导带、价带位置)有着密切联系, 因为带隙决定了光吸收的范围, 而光催化氧化还原电位需要合适的导带、价带位置. 迄今为止, 已经报道了调整光催化剂电子结构的各种策略. 其中最主要的策略就是掺杂, 即将各种阴离子或阳离子掺杂到宽带隙半导体中, 以改变其导带/价带位置并提高其对可见光的吸收能力. 由于半导体材料在分解水制氢中的研究早于在 CO_2 还原中的研究, 且二者对于半导体材料在吸光性能上有着相近的要求, 因此多数光催化还原 CO_2 材料的元素掺杂设计可参考光催化分解水中的经典研究, 以实现合适的能带调控.

2001年, Asahi等^[47]通过在 TiO_2 中掺杂氮(N)元素获得 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的薄膜和粉末, 使得其能够在可见光下显示出光催化活性(如亚甲基蓝和液态乙醛的光降解和薄膜表面的亲水性). 其通过第一性原理计算和X射线光电子能谱进行分析, 揭示了正是掺入 TiO_2 替代位点的N对于带隙变窄和光催化活性的提高起到了关键性作用. 该工作推动了后续金属氧化物光催化剂掺杂阴离子的研究. 例如, 与五氧化二钽(Ta_2O_5)相比, 掺杂N的氮氧化钽(TaON)和氮化钽(Ta_3N_5)的光吸收范围分别能够达到500和600 nm以上. 这主要是由于N掺杂后, TaON 和 Ta_3N_5 的价带顶移到了更负的电位. 然而, TaON 和 Ta_3N_5 的可见光吸收并没有使其具有全解水活性. Wang等^[48]在2018年实现了 Ta_3N_5 的全解水, 在 $420(\pm 25 \text{ nm})$ 处的表观量子效率(AQE)能够达到0.22%, 在 $500(\pm 25 \text{ nm})$ 处达到0.024%.

此外, 在金属氧化物中掺杂金属阳离子是提高金属氧化物光催化剂对可见光的吸收的另一种有效方法. 例如, 掺杂了铑(Rh)的钛酸锶(SrTiO_3)在380 nm处展现出了与钛酸锶的带隙激发相对应的本征吸收边. Rh掺杂也会实现 SrTiO_3 在580 nm处的可见光吸收, 这可能与Rh 4d轨道到导带(Ti 3d轨道)的电子跃迁有关^[49]. 因此, 在可见光照射($\lambda > 440 \text{ nm}$)下, 以甲醇作为牺牲剂, Rh : SrTiO_3 可以有效地

从水中产生 H_2 ^[50]. Pt/Rh : SrTiO_3 (Pt的质量分数为0.1%)甚至能够在420 nm处达到5.2%的量子产率(产氢反应). Kudo等^[51-53]通过进一步研究发现, 通过共掺杂金属离子能够克服Rh(1%)掺杂的 SrTiO_3 中的电荷复合问题. SrTiO_3 : Rh/Sb, 即 SrTiO_3 与Rh和Sb共掺杂, 能够在可见光照射下(AQE=0.1%, 420 nm处)显示出全解水活性. 这主要是由于Rh与Sb共掺杂能够稳定 Rh^{3+} 离子, 并抑制 Rh^{4+} 离子和氧空位的产生, 其中后者通常作为载流子的复合位点抑制载流子的分离. 参考上述研究可以得出结论: 通过掺杂或共掺杂金属/非金属离子可提高催化剂的可见光响应, 上述技术路线在光催化分解水体系中已经得到了充分的研究, 对于设计 CO_2 还原的光催化剂具有借鉴意义.

2.2 助催化剂的负载

在光电极和光催化水分解中, 助催化剂的功能和作用已经被广泛研究. 在1993年, Sayama等^[17]报道了 ZrO_2 光催化剂(带隙约为5.0 eV)能够在水溶液中还原 CO_2 并产生化学计量比的CO、 H_2 和 O_2 , 此外, 负载铜(Cu)助催化剂和添加碳酸氢根离子能够进一步增强光催化 CO_2 还原活性. 这是最早揭示颗粒光催化剂能够以水作为电子供体光催化还原 CO_2 的研究. 然而, 该反应的主要还原产物是 H_2 , 生成CO的选择性(CO/(H_2 +CO))仅仅约为12%. 在这样的背景下, 该团队发现了当银(Ag)作为助催化剂负载在具有光催化分解水活性的催化剂上时, 能够大幅度提高光催化还原 CO_2 的活性.

Kudo团队在进行光催化还原 CO_2 研究时, 首先选择了具有钙钛矿结构的 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 作为催化剂, 因为在其先前的研究中, $\text{NiO}_x/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 能够高效分解水^[54]. 在对 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 负载了不同的助催化剂(氧化镍(NiO_x)、钌(Ru)、铜(Cu)、金(Au)、银(Ag))后, 他们发现Ag能够作为光催化 CO_2 还原生成CO的高活性助催化剂(CO、 H_2 、 O_2 的产率分别为4.3、10.0、 $7.0 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)^[55]. 为了更好的比较材料光催化还原 CO_2 的能力, 不仅要比较产物产率, 而且也要考虑 CO_2 还原选择性. Kudo等通过光沉积负载Ag后, 催化剂还原 CO_2 生成CO的选择性达到了30%. 此外, 他们还研究了不同负载方法对于活性和选择性的影响. 其分别通过光沉积法、浸渍法以及液相还原法使Ag负载在 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上, 而液相还原法负载的Ag相比于另两种方法活性更高(CO、 H_2 、 O_2 的产率分别为19、5.6、 $12 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), 还原选择性也得到大

幅度提升(70%)。

2.3 异质结的构建

高效的CO₂还原光催化剂需具备合适的能带结构,从而提供具有强氧化还原电势的空穴,然而,这样的特性并不利于光催化剂的光学响应,因为只有宽带隙光催化剂才能提供强的氧化还原电位^[56],相

反,窄带隙光催化剂可用于增强光吸收.因此,结合合适的窄带隙光催化剂可以实现更好的协同效应,即构建异质结。

根据能带结构可以将异质结构分为3种主要类型,如图3所示.在I型异质结构中,源自S₁的光生电子和空穴都会迁移至S₂,所以并没有实现电荷

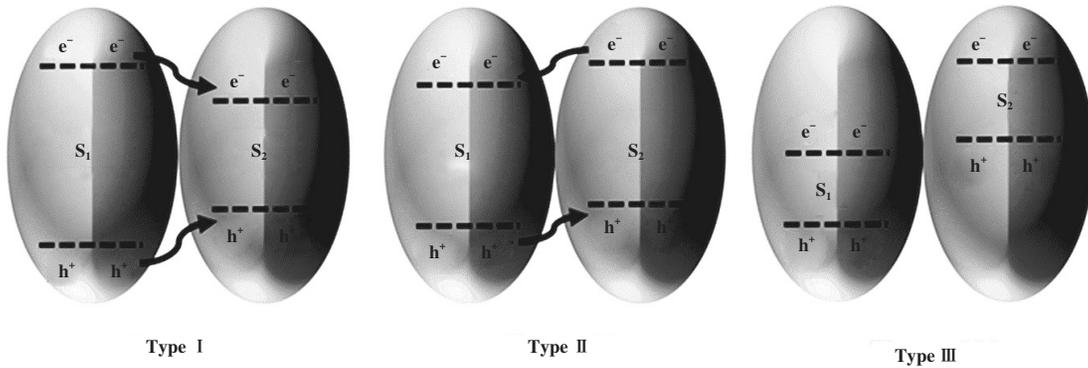


图3 基于电荷转移机制的异质结分类^[68]

Fig.3 Heterojunction classification based on the charge transfer mechanism^[68]

分离的效果.这种类型的异质结更适合作为发光材料,而不适合光催化还原CO₂.而对于III型异质结,S₁的导带和价带边缘都位于S₂的导带之下,因此更无法实现电荷分离.只有在II型异质结构中,能带的结构可以实现电荷分离,例如典型的TiO₂和CdS构建的异质结,能够高效地用H₂O将CO₂选择性还原为甲醇和CO^[57-59].除了CdS/TiO₂异质结,各种其他材料的II型异质结也已经被研究用来光催化还原CO₂,如混合相TiO₂纳米复合材料^[60-61],TiO₂/

ZnO^[62]、Cu₂O/TiO₂^[63]、TiO₂/CeO₂^[64]、g-C₃N₄/TiO₂^[65-66]、In₂O₃/WO₃^[67]等.然而,CO₂的光催化还原主要发生在导带边缘较低的半导体表面,显然,II型异质结体系中的光生电子和空穴分别对于还原CO₂和氧化H₂O的能力较弱,所以II型异质结还原CO₂的效率依旧低下.因此,迫切需要在常规II型异质结之外构建新的异质结构来克服这些问题。

与之相比,Z型异质结(如图4所示):包括第1代(液相Z型)、第2代(全固态Z型)和第3代(直接

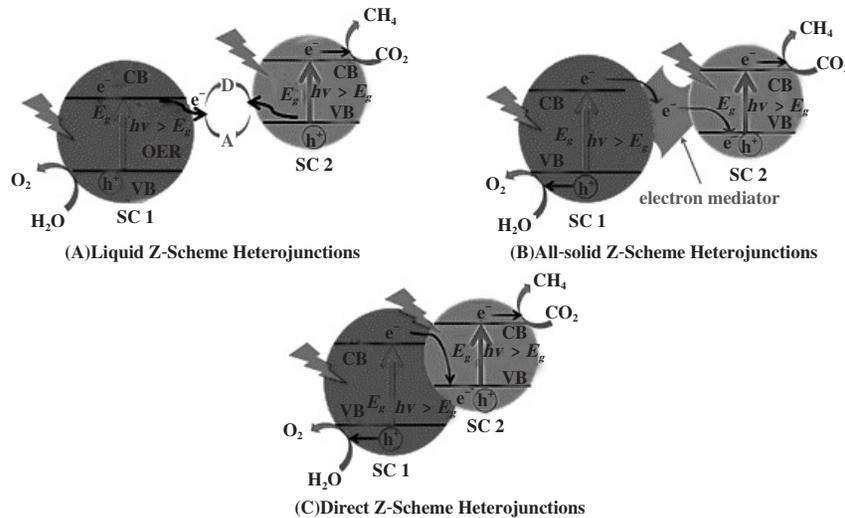


图4 3种Z型异质结中的电荷转移机制示意图^[46]

Fig.4 Schematic charge-transfer mechanism in three kinds of Z-scheme systems^[46]

Z型), 不仅可以提高载流子的分离效率, 而且可以优化半导体的氧化还原电势, 具体来说, Z型异质结中分离的空穴和电子能够停留在高得多的价带和导带位置, 从而实现更强的氧化还原能力和可调选择性. 液相Z型异质结光催化体系的概念最早由 Bard 于 1979 年提出^[69]. 如图 4(A) 所示, 在穿梭氧化还原介体的帮助下, 液相Z型异质结的氧化还原电势能够很好地被优化.

最近, 金属复合物与半导体光催化剂材料相结合的复合体系, 在光催化和光电催化选择性还原 CO₂ 中的应用研究有了新的进展. 例如, Suzuki 等^[70]通过负载了 [Ru(dppbpy)] 的 (CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂、BiVO₄ 以及作为电子介体的钴 (Co) 的复合物组成的液相Z型异质结实现了可见光下的 CO₂ 光催化还原. 通过在 (CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂ 上引入高活性的钌 (Ru) 复合物催化剂, CO₂ 能够被还原成主产物 CO, 此外, 反应中还会产生少量的 HCOOH.

然而, 液相Z型异质结光催化体系只能在液相中反应, 并且存在明显的逆反应^[71]. 为了克服这些问题, Tada 等^[72]在 2006 年构建了第二代Z型异质结催化体系 (如图 4(B) 所示), 即全固态 (ASS)Z型异质结. 这种全固态Z型异质结在实际光催化应用 (特别是在气相和固相中的光催化反应) 中表现出了巨大的潜力^[73]. 多项研究工作都成功构建了基于 CdS/TiO₂ 和适当的固体界面介质 (如贵金属 Au 和 Pt) 的全固态Z型异质结, 并应用于气相 CO₂ 选择性还原为甲烷的反应^[74-75].

通过总结先前在光催化分解水中的研究, kudo 团队^[76-77]认为制备基于 CuGaS₂、具有 p 型特征的固溶体有助于开发还原型光催化剂, 因为其能带结构可通过固溶体成分的变化进行调节. 例如, CuGaS₂ 与 CuInS₂ 的固溶体相比于 CuGaS 能够吸收波长更长的可见光波段; 红色粉末 CuGa_{0.8}In_{0.2}S₂ 能够实现 600 nm 处的可见光吸收^[78-80]. 将这些固溶体用于构建全固态Z型异质结, 能够有效地提升光催化还原 CO₂ 的活性. 例如, 使用固态反应 (SSR) 制备的 (CuGa)_{0.5}-ZnS₂ 与还原氧化石墨烯 (RGO) 一氧化碳钨/钒酸铋 (CoO_x/BiVO₄) 的全固态Z型异质结显示出比使用 SSR 制备的 CuGaS₂ 更高的 CO₂ 还原活性^[79]. 尽管如上一节所述, Ag 助催化剂对于宽带隙金属氧化物上 CO₂ 还原形成 CO 是有效的, 但金属硫化物上的 Ag 在目前阶段的Z型异质结还原 CO₂ 中不会提高 CO 的产率, 这可能是由于 Ag 表面因硫化而中毒. 因此, 未来有

望通过引入具有合适活性位点的金属硫化物来构造全固态Z型异质结, 以进一步提高光催化还原 CO₂ 的活性.

此外, 值得关注的是, Wang 等^[81]报道了一种片状全固态Z型异质结光催化剂 (以 SrTiO₃: La, Rh|Au|RuO₂-BiVO₄: Mo 片为例), 将膦化钴 (三联吡啶) 双分子催化剂 (CotpyP 作为 CO₂ 还原催化剂) 固定在表面上, 以水作为电子供体, 通过光催化将 CO₂ 还原成 HCOO⁻, 选择性为 97 ± 3%, 太阳能到甲酸盐的转换效率 (STF) 为 0.08 ± 0.01%. 当模拟太阳光照射催化剂时, SrTiO₃: La、Rh 和 BiVO₄: Mo 中都会产生电子-空穴对. 电子通过固体界面介质—金层从 BiVO₄: Mo 的导带转移到 SrTiO₃: La, Rh 的施主能级, SrTiO₃: La, Rh 中的电子在充当 CO₂ 还原助催化剂的分子复合物的帮助下将 CO₂ 还原为 HCOO⁻, 而 BiVO₄: Mo 中的空穴在 RuO₂ 物种充当析氧助催化剂下将水氧化为 O₂. 这一发现克服了混合Z型异质结光催化剂在还原 CO₂ 体系中需要牺牲剂的障碍, 并为构建这种Z型异质结光催化剂片结构的其他分子光催化剂的研究提供了重要参考.

除了上述两种Z型异质结, Yu 等^[82]在羟基自由基相关的实验基础上, 于 2013 年提出了直接Z型异质结光催化剂的概念 (参考图 4(C)), 从而得以解释 TiO₂/g-C₃N₄ 复合材料的高效率光催化降解甲醛 (HCHO) 的性能. 除了实验探究之外, 杂化密度泛函理论也进一步揭示了 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 之间形成Z型异质结的机制^[83]. 结果表明: TiO₂ 和 g-C₃N₄ 的带负电和带正电的表面分别由强界面相互作用产生, 从而形成内置界面电场. 直接Z型异质结光催化剂具有以下几个优点: 易于制备、低成本以及较弱的遮光现象^[84]. 目前, 多种催化剂都已经被用来构建直接Z型异质结光催化还原 CO₂ 体系, 例如 Si/TiO₂^[85]、CuO/TiO₂^[86]、Cu₂O/ZnO^[87]、g-C₃N₄/Fe₂O₃^[88]、WO₃/g-C₃N₄^[89] 等. 更重要的是, CO₂ 光催化还原的选择性也可以通过直接Z型异质结体系的适当设计来控制^[56,90-91]. 在上述半导体材料中, g-C₃N₄ 及其衍生物由于具有负导电势、形态可控性和吸附带可调谐性而受到广泛关注^[92-94]. Ma 等^[95]开发了一种新的策略: 使用钴 (II) 四分吡啶配合物 (Coqpy) 和多孔类石墨相氮化碳 (mpg-C₃N₄) 通过酰胺键将分子单元安装到半导体表面来构建直接Z型异质结. 首先, 其制备了含有 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基) 碳二亚胺、三乙胺、1-羟基苯并三唑和 Coqpy-Ph-COOH 的二

甲基甲酰胺(DMF)溶液,然后将 $mpg-C_3N_4$ 在DMF中的悬浮液加入到溶液中.将混合物搅拌7 d后,通过过滤分离固体产物,最终得到了通过酰胺键连接的Coqppy和 $mpg-C_3N_4$ 的异质结($Coqppy@mpg-C_3N_4$).该材料在模拟太阳光照射下,能够在乙腈中选择性还原 CO_2 生成CO,且具有高达98%的选择性,同时由于辐照4 d后未观察到降解(约500个催化循环),因此也具有较好的稳定性.

此外,Wang等^[96]报道了一种 $Cu_2O-Pt/SiC/IrO_x$ 混合光催化剂,这种催化剂是通过在SiC表面加载光氧化单元(IrO_x)和光还原单元(Cu_2O-Pt)制备而成的,最终构建了一个空间分离的反应系统,即Z型异质结.其中一个腔室装载 $Cu_2O-Pt/SiC/IrO_x$ 光催化剂和 Fe^{2+} ,用于 CO_2 还原,而另一个腔室则装载 Pt/WO_3 和 Fe^{3+} ,用于 H_2O 氧化,两个腔室由Nafion膜分隔,该膜允许 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子渗透通过.经过研究分析, $Cu_2O-Pt/SiC/IrO_x$ 直接Z型异质结和非直接Z型异质结都能够在空间上分离还原和氧化单元,大大延长了光生电子和空穴的寿命,并防止了产物的逆反应.因此,该体系能够在可见光下显示出非常高的光催化效率:以 CO_2 与 H_2O 为反应物,将 CO_2 还原为HCOOH,产率高达 $896.7 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,是原始SiC($1.7 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)的527倍.

除了上述II型异质结和Z型异质结外,一种新型的异质结构—梯形异质结(即S型)愈发受到关注.例如,Yu团队^[97]通过多巴胺盐酸盐(DH)的原位自聚合制备了聚多巴胺(PDA)修饰的 TiO_2 空心核壳球,构建了S型异质结.PDA能够增强可见光吸收,促进 CO_2 吸收,增强电子的还原能力,并且通过表面Ti原子与PDA官能团之间的连接促进 TiO_2 向PDA的电荷转移.因此,PDA- TiO_2 复合S型异质结光催化还原 CO_2 生成 CH_4 产率达到了 $1.50 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,是原始 TiO_2 的3倍.

2.4 MOFs、COFs的构建

金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, 即MOFs)是一种以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成空间3D延伸的新型多孔晶态固体材料,具有高孔隙率、高比表面积,且其结构便于剪裁、可功能化等特点.由于范德华力,MOFs能够展现出较强的物理吸附性.因此,MOFs可以作为吸收剂应用于许多研究领域,如气体净化、储氢、碳捕获、电催化、光催化和药物载体等^[98-103].与传统的半导体材料相比,MOFs在光催化领域有以下优势:(1) MOFs

能够通过设计增加光吸收范围,如可以在MOFs中引入的够吸收长波段的基团来作为有机桥连配体(如氨基、卟啉、金属配合物等),从而提高MOFs的可见光吸收;(2) MOFs具有多孔结构,拥有更多暴露的活性位点以及传输通道,提高载流子的传输性,抑制载流子的复合;(3) MOFs的结晶性较高,能够减少作为光生电子和空穴复合中心的结构缺陷,延长载流子的寿命.

MOFs本身具有类半导体性质,因此纯MOFs也可作为光催化剂.2012年,Li等^[104]第一次使用纯MOFs作为光催化剂进行 CO_2 还原,其通过2-氨基对苯二甲酸(BDC- NH_2)合成得到了 $NH_2-MIL-125(Ti)$,这种MOFs结构的材料的光吸收范围可从原始MIL-125(Ti)的350延长至500 nm.尽管这种 $NH_2-MIL-125(Ti)$ 材料上光催化还原 CO_2 的活性仍然很低(以乙腈为溶剂、TEOA为牺牲剂条件下,10 h可获得 $8.14 \mu mol$ 的 $HCOO^-$),但是该研究很好地揭示了MOFs作为光催化剂还原 CO_2 的潜力.

在上述研究的基础上,研究人员发现,通过借助Re/Ir/Ru等金属配合物的敏化作用,能够使MOFs体系达到更好的光催化效果.例如,Wang等^[105]在反应溶液中直接加入金属配合物作光敏剂合成了Co-ZIF-9,该MOF材料中的Co活性位点在添加了 $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ 光敏剂后,能够展现出较高的 CO_2 光还原活性;Lee等^[106]通过后合成修饰在MOFs的有机连接配体上进行金属化,在UiO-66 MOFs框架中引入了Cr(III)和Ga(III)活性物种,提升了可见光吸收,促进了载流子的分离与迁移,提高了光催化 CO_2 还原活性.

此外,将多孔MOFs与半导体光催化剂结合形成异质结,可以同时获得MOFs的高吸附性能和半导体良好的能带调节性,也能够有效地提高载流子的分离与传输能力.Liu等^[107]将MOF与半导体材料 Zn_2GeO_4 结合形成ZIF-8/ Zn_2GeO_4 复合材料.这种复合材料在紫外光照射下将 CO_2 还原为 CH_3OH ,且10 h内产量比原始 Zn_2GeO_4 纳米棒提高了62%.

除了MOFs材料,近年来共价有机框架(COFs)在光催化 CO_2 还原中的应用也越来越受到关注.相比于以金属离子为连接点的MOFs,COFs是一类通过共价键将有机组分连接在一起的多孔晶体材料.2016年,Yadav等^[108]使用三聚氯氰(CC)和3,4,9,10-茚四羧酸二亚胺(PDI)构建了可见光响应的COF材料,首次将COFs用作光催化还原 CO_2 的催化剂,能

够在 2 h 内光催化还原 CO_2 得到 204 μmol 的甲酸。在这之后, 许多学者研究设计了各种用于光催化还原 CO_2 的可见光响应 COFs^[109-111]。

3 总结与展望

作为解决能源紧缺以及 CO_2 排放问题的理想方案, 光催化还原 CO_2 反应能够模拟自然“光合作用”, 以最直接、最清洁的方式实现太阳能向化学能的转换, 减少大气中 CO_2 含量的同时获得高能量的化合物, 实现人工“光合作用”。在多数研究中, 为了更好地体现催化剂的性能, 同时也为了发掘各种材料的潜力, 通常会在反应体系中加入牺牲剂, 如三乙醇胺、三甲胺等, 然而加入牺牲剂会使得反应的 $\Delta G < 0$, 因此不加牺牲剂下光催化还原 CO_2 体系仍然是实现人工“光合作用”的最理想、最有意义的方式, 也是众多 CO_2 还原研究学者的最终目标。

在过去几十年间, 光催化还原 CO_2 体系已经发展得日渐成熟, 在研究初期暴露出的缺点也逐渐得到了改善。正如我们总结的, 光催化还原 CO_2 体系中存在的有限光吸收、载流子的快速复合、 CO_2 吸附性较差等问题, 能够通过催化剂能带结构的调整、负载助催化剂与异质结的形成、MOFs 与 COFs 型材料的构建等策略来改善。然而, 最终得到的催化剂, 相较于实现工业化应用, 活性依然较低。此外, 大多数学者聚焦于活性的提高, 鲜有针对提高催化剂稳定性、反应器的设计、产物的储存与分离等问题的研究, 这些问题对于最终实现大规模工业化应用来说是至关重要的。因此, 光催化还原 CO_2 的未来发展依旧需要更多的研究与突破。

参考文献:

- [1] a. Meryem S, Nasreen S, Siddique M, *et al.* An overview of the reaction conditions for an efficient photoconversion of CO_2 [J]. *Rev Chem Eng*, 2018, **34**: 409-425.
b. Song Shao-jia(宋少佳), Zhang Xuan(张璇), Chen Yi-shuang(陈怡爽), *et al.* Structural-activity relationship of indium-based catalysts for CO_2 oxidative propane dehydrogenation (In 基二氧化碳氧化丙烷脱氢催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 338-346.
c. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO_2 reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(5): 499-512.
- [2] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2013, **52**: 7372-7408.
- [3] Ma Y, Wang X, Jia Y, *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. *Chem Rev*, 2014, **114**: 9987-10043.
- [4] Dhakshinamoorthy A, Navalon S, Corma A, *et al.* Photocatalytic CO_2 reduction by TiO_2 and related titanium containing solids[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**: 9217-9233.
- [5] Yan S, Wang J, Gao H, *et al.* Zinc gallogermanate solid solution: A novel photocatalyst for efficiently converting CO_2 into solar fuels[J]. *Adv Functional Mater*, 2013, **23**: 1839-1845.
- [6] Nikokavoura A, Trapalis C. Alternative photocatalysts to TiO_2 for the photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **391**: 149-174.
- [7] Mohapatra L, Parida K. A review on recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**: 10744-10766.
- [8] Iguchi S, Hasegawa Y, Teramura K, *et al.* Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO_2 in water[J]. *J CO₂ Util*, 2016, **15**: 6-14.
- [9] Zhao Y, Chen G, Bian T, *et al.* Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO_2 to CO with water[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**: 7824-7831.
- [10] Teramura K, Iguchi S, Mizuno Y, *et al.* Photocatalytic conversion of CO_2 in water over layered double hydroxides[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2012, **51**: 8008-8011.
- [11] Kumar S, Isaacs M A, Trofimovaite R, *et al.* P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO_2 photocatalytic reduction[J]. *Appl Catal, B*, 2017, **209**: 394-404.
- [12] Xu Y F, Yang M Z, Chen B X, *et al.* A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**: 5660-5663.
- [13] Hou J, Cao S, Wu Y, *et al.* Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO_2 reduction[J]. *Chem-Eur J*, 2017, **23**: 9481-9485.
- [14] Ma Y, Wang Z, Xu X, *et al.* Review on porous nanoma-

- terials for adsorption and photocatalytic conversion of CO₂ [J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**: 1956–1969.
- [15] Li R, Zhang W, Zhou K. Metal–organic-framework-based catalysts for photoreduction of CO₂[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**: 1705512.
- [16] a. Sato S, Arai T, Morikawa T, *et al.* Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 15240–15243.
b. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), *et al.* Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, **36**(5): 433–445.
c. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, **36**(2): 129–136.
- [17] Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 531–533.
- [18] Huang H, Shi R, Li Z, *et al.* Triphase photocatalytic CO₂ reduction over silver-decorated titanium oxide at a gas-water boundary[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2022, **61**: e202200802.
- [19] Nandal N, Jain S L. A review on progress and perspective of molecular catalysis in photoelectrochemical reduction of CO₂ [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, **451**: 214271.
- [20] Cowan A J, Durrant J R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**: 2281–2293.
- [21] Meng X, Liu L, Ouyang S, *et al.* Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: From semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photo-thermocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**: 6781–6806.
- [22] Chu W, Zheng Q, Prezhdo O V, *et al.* CO₂ photoreduction on metal oxide surface is driven by transient capture of hot electrons: Ab initio quantum dynamics simulation[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**: 3214–3221.
- [23] Li X, Sun Y, Xu J, *et al.* Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₂S₃ layers[J]. *Nat Energy*, 2019, **4**: 690–699.
- [24] Yin W J, Wen B, Ge Q, *et al.* Activity and selectivity of CO₂ photoreduction on catalytic materials[J]. *Dalton Trans*, 2020, **49**: 12918–12928.
- [25] Li X, Wen J, Low J, *et al.* Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel[J]. *Sci Chin Mater*, 2014, **57**: 70–100.
- [26] Marszewski M, Cao S, Yu J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Mater Horiz*, 2015, **2**: 261–278.
- [27] Wang T, Meng X, Li P, *et al.* Photoreduction of CO₂ over the well-crystallized ordered mesoporous TiO₂ with the confined space effect [J]. *Nano Energy*, 2014, **9**: 50–60.
- [28] Suzuki T M, Nakamura T, Saeki S, *et al.* Visible light-sensitive mesoporous N-doped Ta₂O₅ spheres: Synthesis and photocatalytic activity for hydrogen evolution and CO₂ reduction[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 24584–24590.
- [29] Yan S, Yu H, Wang N, *et al.* Efficient conversion of CO₂ and H₂O into hydrocarbon fuel over ZnAl₂O₄-modified mesoporous ZnGaNO under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**: 1048–1050.
- [30] Zhang N, Ouyang S, Kako T, *et al.* Mesoporous zinc germanium oxynitride for CO₂ photoreduction under visible light[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**: 1269–1271.
- [31] Yan S C, Ouyang S X, Gao J, *et al.* A room-temperature reactive-template route to mesoporous ZnGa₂O₄ with improved photocatalytic activity in reduction of CO₂ [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**: 6400–6404.
- [32] Guo J, Ouyang S, Kako T, *et al.* Mesoporous In(OH)₃ for photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **280**: 418–423.
- [33] Ma X, Wang X, Song C. “Molecular Basket” sorbents for separation of CO₂ and H₂S from various gas streams[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 5777–5783.
- [34] Xia P, Zhu B, Yu J, *et al.* Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**: 3230–3238.
- [35] Liu S, Xia J, Yu J. Amine-functionalized titanate nanosheet-assembled yolk@shell microspheres for efficient cocatalyst-free visible-light photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, **7**: 8166–8175.
- [36] Dimitrijevic N M, Vijayan B K, Poluektov O G, *et al.* Role of water and carbonates in photocatalytic transformation

- of CO₂ to CH₄ on titania[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 3964–3971.
- [37] Li Y, Wang W N, Zhan Z, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts [J]. *Appl Catal, B*, 2010, **100**: 386–392.
- [38] Sun W, Zhang H, Lin J. Surface modification of Bi₂O₃ with Fe(III) clusters toward efficient photocatalysis in a broader visible light region: Implications of the interfacial charge transfer[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**: 17626–17632.
- [39] Chen S, Wang L W. Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution[J]. *Chem Mater*, 2012, **24**: 3659–3666.
- [40] Bard A, Parsons R, Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution[M]. America: CRC Press, 1985.
- [41] Yang X, Cui H, Li Y, *et al.* Fabrication of Ag₃PO₄-graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance [J]. *ACS Catal*, 2013, **3**: 363–369.
- [42] Zhang D, Tang H, Wang Y, *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide modified AgBr nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **319**: 306–311.
- [43] Li J, Wei L, Yu C, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide/Ag₂CO₃ photocatalyst and its visible light photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **358**: 168–174.
- [44] Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting[J]. *Catal Surv Asia*, 2003, **7**: 31–38.
- [45] Li Q, Li X, Wageh S, *et al.* CdS/graphene nanocomposite photocatalysts[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, **5**: 1500010.
- [46] Li X, Yu J, Jaroniec M, *et al.* Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**: 3962–4179.
- [47] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, **293**: 269–271.
- [48] Wang Z, Inoue Y, Hisatomi T, *et al.* Overall water splitting by Ta₃N₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO₃ particles (Nature Catalysis)[J]. *Nat Catal Volume*, 2018, **1**: 756–763.
- [49] Kawasaki S, Akagi K, Nakatsuji K, *et al.* Elucidation of Rh-induced In-gap states of Rh : SrTiO₃ visible-light-driven photocatalyst by soft x-ray spectroscopy and first-principles calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**: 24445–24448.
- [50] Konta R, Ishii T, Kato H, *et al.* Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 8992–8995.
- [51] Asai R, Nemoto H, Jia Q, *et al.* A visible light responsive rhodium and antimony-codoped SrTiO₃ powdered photocatalyst loaded with an IrO₂ cocatalyst for solar water splitting[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**: 2543–2546.
- [52] Niishiro R, Tanaka S, Kudo A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting[J]. *Appl Catal, B*, 2014, **150/151**: 187–196.
- [53] Furuhashi K, Jia Q, Kudo A, *et al.* Time-resolved infrared absorption study of SrTiO₃ photocatalysts codoped with rhodium and antimony[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**: 19101–19106.
- [54] Miseki Y, Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ over niobate and titanate photocatalysts with (111) plane-type layered perovskite structure[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, **2**: 306–314.
- [55] Iizuka K, Wato T, Miseki Y, *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Ag cocatalyst-loaded ALa₄Ti₄O₁₅ (A = Ca, Sr and Ba) using water as a reducing reagent[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 20863–20868.
- [56] Wang J C, Zhang L, Fang W X, *et al.* Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**: 8631–8639.
- [57] Ahmad Beigi A, Fatemi S, Salehi Z. Synthesis of nanocomposite CdS/TiO₂ and investigation of its photocatalytic activity for CO₂ reduction to CO and CH₄ under visible light irradiation[J]. *J CO₂ Util*, 2014, **7**: 23–29.
- [58] Li X, Liu H, Luo D, *et al.* Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation[J]. *Chem Eng J*, 2012, **180**: 151–158.
- [59] Zhou X, Liu G, Yu J, *et al.* Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 21337–21354.
- [60] Zhao H, Liu L, Andino J M, *et al.* Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels[J]. *J Mater Chem A*, 2013,

- 1: 8209–8216.
- [61] Truong Q D, Le T H, Liu J Y, *et al.* Synthesis of TiO₂ nanoparticles using novel titanium oxalate complex towards visible light-driven photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH[J]. *Appl Catal, A*, 2012, **437/438**: 28–35.
- [62] Xi G, Ouyang S, Ye J. General synthesis of hybrid TiO₂ mesoporous “french fries” toward improved photocatalytic conversion of CO₂ into hydrocarbon fuel: A case of TiO₂/ZnO[J]. *Chem Eur J*, 2011, **17**: 9057–9061.
- [63] Xu H, Ouyang S, Liu L, *et al.* Porous-structured Cu₂O/TiO₂ nanojunction material toward efficient CO₂ photoreduction[J]. *Nanotechnology*, 2014, **25**: 165402.
- [64] Zhao J, Wang Y, Li Y, *et al.* Phase-dependent enhancement for CO₂ photocatalytic reduction over CeO₂/TiO₂ catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**: 7967–7975.
- [65] Li K, Peng B, Jin J, *et al.* Carbon nitride nanodots decorated brookite TiO₂ quasi nanocubes for enhanced activity and selectivity of visible-light-driven CO₂ reduction[J]. *Appl Catal, B*, 2017, **203**: 910–916.
- [66] Reli M, Huo P, Šihor M, *et al.* Novel TiO₂/C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ and for photocatalytic decomposition of N₂O[J]. *J Phys Chem A*, 2016, **120**: 8564–8573.
- [67] Gondal M A, Dastageer M A, Oloore L E, *et al.* Laser induced selective photo-catalytic reduction of CO₂ into methanol using In₂O₃-WO₃ nano-composite[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2017, **343**: 40–50.
- [68] Gong E, Ali S, Hiragond C B, *et al.* Solar fuels: Research and development strategies to accelerate photocatalytic CO₂ conversion into hydrocarbon fuels[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, **15**: 880–937.
- [69] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors[J]. *J Photochem*, 1979, **10**: 59–75.
- [70] Suzuki T M, Yoshino S, Takayama T, *et al.* Z-Schematic and visible-light-driven CO₂ reduction using H₂O as an electron donor by a particulate mixture of a Ru-complex/(CuGa)_{1-x}Zn_{2x}S₂ hybrid catalyst, BiVO₄ and an electron mediator[J]. *Chem Commun*, 2018, **54**: 10199–10202.
- [71] Low J, Jiang C, Cheng B, *et al.* A review of direct z-scheme photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2017, **1**: 1700080.
- [72] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, *et al.* All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**: 782–786.
- [73] Zhou P, Yu J, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**: 4920–4935.
- [74] Wei Y, Jiao J, Zhao Z, *et al.* Fabrication of inverse opal TiO₂-supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Appl Catal, B*, 2015, **179**: 422–432.
- [75] Wei Y, Jiao J, Zhao Z, *et al.* 3D ordered macroporous TiO₂-supported Pt@CdS core-shell nanoparticles: Design, synthesis and efficient photocatalytic conversion of CO₂ with water to methane[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**: 11074–11085.
- [76] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**: 253–278.
- [77] Kudo A, Kato H, Tsuji I. Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting[J]. *Chem Lett*, 2004, **33**: 1534–1539.
- [78] Iwase A, Yoshino S, Takayama T, *et al.* Water splitting and CO₂ reduction under visible light irradiation using Z-scheme systems consisting of metal sulfides, CoO_x-loaded BiVO₄, and a reduced graphene oxide electron mediator[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**: 10260–10264.
- [79] Yoshino S, Iwase A, Yamaguchi Y, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor under visible light irradiation by Z-scheme and photoelectrochemical systems over (CuGa)_{0.5}ZnS₂ in the presence of basic additives[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**: 2323–2332.
- [80] Takayama T, Sato K, Fujimura T, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor by a powdered Z-scheme system consisting of metal sulfide and an RGO-TiO₂ composite[J]. *Faraday Discuss*, 2017, **198**: 397–407.
- [81] Wang Q, Warnan J, Rodríguez-Jiménez S, *et al.* Molecularly engineered photocatalyst sheet for scalable solar formate production from carbon dioxide and water[J]. *Nat Energy*, 2020, **5**: 703–710.
- [82] Yu J, Wang S, Low J, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**: 16883–16890.
- [83] Liu J, Cheng B, Yu J. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**: 31175–31183.
- [84] Zhang L, Jaroniec M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **430**: 2–17.

- [85] Liu Y, Ji G, Dastageer M A, *et al.* Highly-active direct Z-scheme Si/TiO₂ photocatalyst for boosted CO₂ reduction into value-added methanol[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 56961–56969.
- [86] Qin S, Xin F, Liu Y, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **356**: 257–261.
- [87] Bae K L, Kim J, Lim C K, *et al.* Colloidal zinc oxide-copper(I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**: 1156.
- [88] Jiang Z, Wan W, Li H, *et al.* A hierarchical Z-scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**: 1706108.
- [89] Ohno T, Murakami N, Koyanagi T, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ over a hybrid photocatalyst composed of WO₃ and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under visible light[J]. *J CO₂ Util*, 2014, **6**: 17–25.
- [90] Wang J C, Yao H C, Fan Z Y, *et al.* Indirect Z-Scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photoreduction CO₂ activity under visible light irradiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**: 3765–3775.
- [91] Li P, Zhou Y, Li H, *et al.* Correction: All-solid-state Z-scheme system arrays of Fe₂V₄O₁₃/RGO/CdS for visible light-driving photocatalytic CO₂ reduction into renewable hydrocarbon fuel[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**: 1743–1743.
- [92] Wang X, Maeda K, Chen X, *et al.* Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: Hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 1680–1681.
- [93] Chen X, Jun Y S, Takanabe K, *et al.* Ordered mesoporous SBA-15 type graphitic carbon nitride: A semiconductor host structure for photocatalytic hydrogen evolution with visible light [J]. *Chem Mater*, 2009, **21**: 4093–4095.
- [94] Goettmann F, Thomas A, Antonietti M. Metal-free activation of CO₂ by mesoporous graphitic carbon nitride[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 2717–2720.
- [95] Ma B, Chen G, Fave C, *et al.* Efficient visible-light-driven CO₂ reduction by a cobalt molecular catalyst covalently linked to mesoporous carbon nitride[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**: 6188–6195.
- [96] Wang Y, Shang X, Shen J, *et al.* Direct and indirect Z-scheme heterostructure-coupled photosystem enabling cooperation of CO₂ reduction and H₂O oxidation[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 3043.
- [97] Meng A, Cheng B, Tan H, *et al.* TiO₂/polydopamine S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced CO₂-reduction selectivity[J]. *Appl Catal, B*, 2021, **289**: 120039.
- [98] Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**: 1213–1214.
- [99] Zhou H C, Long J, Yaghi O. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**: 673–674.
- [100] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis and functionality of metal-organic materials[J]. *Chem Rev*, 2013, **113**: 734–777.
- [101] Zhou H C J, Kitagawa S. Metal-Organic Frameworks (MOFs)[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**: 5415–5418.
- [102] Devic T, Serre C. High valence 3p and transition metal based MOFs [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**: 6097–6115.
- [103] Zeng L, Guo X, He C, *et al.* Metal-organic frameworks: Versatile materials for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**: 7935–7947.
- [104] Fu Y, Sun D, Chen Y, *et al.* An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2012, **51**: 3364–3367.
- [105] Wang S, Yao W, Lin J, *et al.* Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2014, **53**: 1034–1038.
- [106] Lee Y, Kim S, Fei H, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction using visible light by metal-monocatecholato species in a metal-organic framework[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**: 16549–16552.
- [107] Liu Q, Low Z X, Li L, *et al.* ZIF-8/Zn₂GeO₄ nanorods with an enhanced CO₂ adsorption property in an aqueous medium for photocatalytic synthesis of liquid fuel[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**: 11563–11569.
- [108] Yadav R K, Kumar A, Park N J, *et al.* A highly efficient covalent organic framework film photocatalyst for selective solar fuel production from CO₂ [J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**: 9413–9418.
- [109] Lu M, Liu J, Li Q, *et al.* Rational design of crystalline covalent organic frameworks for efficient CO₂ photoreduction with H₂O[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2019, **58**: 12392–12397.
- [110] Liu W, Li X, Wang C, *et al.* A scalable general synthetic approach toward ultrathin imine-linked two-dimensional

covalent organic framework nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **10**: 17431–17440.

[111] Gong Y N, Zhong W, Li Y, *et al.* Regulating photoca-

talysis by spin-state manipulation of cobalt in covalent organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**: 16723–16731.

Recent Advances of Photocatalytic CO₂ Overall Reduction

YE Zhen, LUO Hao-lin, JIANG Zhi*, SHANGGUAN Wen-feng

(*Research Center for Combustion and Environmental Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: Photocatalytic reduction of carbon dioxide into sustainable green solar fuel is a promising solution to both environmental problems and energy crises. Despite extensive research to date, there are still many obstacles to achieving efficient, selective and stable CO₂ reduction. Furthermore, the use of water as an electron donor rather than a sacrificial reagent in order to achieve $\Delta G > 0$ of the reaction is essential for ideal artificial 'photosynthesis', but it also presents many challenges for photocatalytic reduction of CO₂ systems. In this review, we first briefly introduce the mechanism and challenges of photocatalytic reduction of CO₂, and then we summarize the corresponding strategies and the latest research progress according to the current problems of photocatalytic reduction of CO₂ without sacrificial reagent, such as the adjustment of band structure, the loading of cocatalysts, the construction of heterojunctions, the design of MOFs and COFs materials, etc. At last, the unsolved problems and the obstacles to industrial application in the future are summarized.

Key words: photocatalysis; CO₂ reduction; artificial photosynthesis