

半导体复合材料光催化还原 CO₂ 的研究进展姜海洋¹, 刘慧玲²

(1. 辽宁工程技术大学理学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 吉林大学理论化学研究所, 长春 130021)

摘 要: 光催化还原 CO₂ 是实现碳循环的一种绿色的、环保的能量转化方式, 该方法可以有效的将 CO₂ 气体转化为可再生燃料, 缓解能源危机和全球变暖问题。综述了半导体复合材料光催化还原 CO₂ 为可再生碳氢燃料的研究进展, 介绍了光催化还原 CO₂ 的反应条件和光催化机理, 并对已报道的不同类型半导体复合光催化材料进行分类, 如“单一半导体型”、“金属/非金属掺杂半导体型”、“半导体复合型”和“碳材料-半导体复合型”。评述了各种半导体复合光催化材料的优缺点及其光催化性能的影响因素。在此基础上, 进一步展望了半导体复合光催化材料催化还原 CO₂ 的发展前景。

关键词: 光催化还原二氧化碳; 碳循环; 可再生燃料; 光催化机理; 半导体复合材料

中图分类号: O649.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-2024-32

网络出版时间: 2022-05-31

Research Progress on Semiconductor Composites in Photocatalytic Reduction of CO₂JIANG Haiyang¹, LIU Huiling²

(1. College of Science, Liaoning Technological University, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2. Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: The photocatalytic reduction of CO₂ is a green, environmental-friendly energy conversion way to realize the carbon cycle of ecosystem. This method can effectively convert greenhouse gases into renewable fuels, thus alleviating energy crisis and global warming problems. This review represented recent research work on the semiconductor composites in photocatalytic reduction of CO₂ and the reaction conditions and photocatalytic mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. Based on the previous reports, the main types of semiconductor composites of photocatalytic reduction of CO₂ were summarized, *i.e.*, pure semiconductor photocatalysts, metal and nonmetal doped semiconductor photocatalysts, composite semiconductor photocatalysts, and carbon-based semiconductor photocatalysts. In addition, the advantages and disadvantages of various photocatalytic materials and some factors affecting photocatalytic activities were also analyzed. The future research aspects on the catalytic reduction of CO₂ by semiconductor composites were prospected.

Keywords: photocatalytic reduction of carbon dioxide; carbon cycle; renewable fuels; photocatalytic mechanism; semiconductor composites

随着全球经济的迅速发展, 化石燃料快速消耗不仅造成了能源短缺问题, 燃烧时排放的大量 CO₂ 气体还引起了全球气候变暖。将 CO₂ 转化为可再生燃料能够同时缓解全球气候变暖和能源危机^[1], 促进我国早日实现“碳中和”目标。研究者们一直试图模仿自然界的“光合作用”原理, 以太阳能为驱动力, 采用光催化材料捕集光能, 再利用 H₂O 和 CO₂ 制造

有机物并释放 O₂, 最终实现 CO₂ 资源化^[2]。该方法被称为“人工光合作用”, 具有反应条件温和、环境友好等优点。虽然该方法在解决能源与环境问题上具有重要的应用前景, 但是目前面临一些亟待解决的问题。首先, CO₂ 中心原子处于最高氧化态, 在反应中根据得电子程度的不同可以得到不同产物, 如表 1 所示, 光催化还原 CO₂ 通常会得到 CH₄、

收稿日期: 2022-01-05。 修订日期: 2022-02-12。

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2016M591451); 辽宁省教育厅一般项目(LJYL044, LJ2019JL027)。

第一作者: 姜海洋(1985—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-01-05. Revised date: 2022-02-12.

First author: JIANG Haiyang (1985—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jianghaiyang999@163.com

HCOOH、CH₃CHO、CH₃CH₂OH 等多种物质，过程中会产生许多副反应，导致产物的选择性很差，产率很低。其次，CO₂ 分子结构又十分稳定，碳氧双键(750 kJ/mol)的键能远远高于碳碳单键(336 kJ/mol)、碳氧单键(327 kJ/mol)和碳氢单键(411 kJ/mol)的键能，在光催化还原 CO₂ 反应中，只有注入足够能量活化 CO₂，才能使碳氧双键断裂。针对上述问题，研究者们提出了一个行之有效的办法，就是借助高效的光催化材料和光源提高 CO₂ 的还原反应效率以及产物的选择性^[3]。

近年来，CO₂ 资源化的主要模式是利用太阳能和半导体材料光催化还原 CO₂ 为碳氢燃料。而半导体作为光催化材料存在太阳能利用率、还原产物选择性、光生电子-空穴分离效率和 CO₂ 转化率偏低等一系列问题，严重限制了 CO₂ 资源化。因此，当前的研究主要集中在如何设计和优化半导体光催化剂结构上，以此来提高光的利用率和光生电子与空穴的分离效率，最常见的方式包括半导体掺杂(如掺杂金属、非金属、金属阳离子)，半导体复合，金属掺杂复合半导体、半导体与碳材料复合等。本文在总结国内外相关研究成果的基础上，详细论述了单一半导体型，金属/非金属掺杂半导体型、半导体复合型和碳材料-半导体复合型复合材料光催化还原 CO₂ 的反应机理、还原产物选择性以及各类光催化材料的优缺点，有助于进一步探索和设计新型高效的半导体复合光催化剂，并为后续光催化还原 CO₂ 研究提供理论支撑。

表 1 CO₂ 在水溶液中发生光催化还原反应所得不同还原产物以及对应的电极电位(vs.标准氢电极, 25 °C, pH=7)
Table 1 Main products of CO₂ reduction and corresponding reduction potentials with reference to normal hydrogen electrode(NHE) at pH 7 in aqueous solution, 25 °C

Reaction	$E^0_{\text{redox}}(\text{vs. NHE})/\text{V}$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.20
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.33
$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.27
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

1 光催化还原 CO₂ 反应

太阳能是取之不尽、用之不竭的无污染能源。

太阳能的收集和利用成了当代科学家十分感兴趣的问题。太阳能利用主要有 3 种形式：1) 直接利用太阳辐射能，建成太阳能热水器、太阳灶、塑料大棚等；2) 光-电转化，利用太阳能电池将太阳能转化为电能；3) 光-化学转化，将太阳辐射能转化为化学能。光催化还原 CO₂ 属于光-化学能转化的一种主要形式。

1.1 半导体复合光催化材料催化还原 CO₂ 反应机理

半导体光催化还原 CO₂ 是基于自然界光合作用原理，通过“光合作用”固定 CO₂ 使其转化成可再生的碳氢化合物。光催化还原 CO₂ 机理为^[4]：1) 当光催化材料被能量大于其禁带宽度的光子照射后，半导体价带(VB)上的电子会跃迁到导带(CB)上，在光催化剂内部产生电子和空穴对^[5]；2) 光生电子-空穴分离并向光催化剂表面迁移，同时光生电子-空穴可能在体心或表面发生复合；3) 具有极强氧化能力的空穴将 H₂O 氧化成 O₂ 和 H⁺，CO₂ 与光生电子和水中 H⁺ 发生反应生成碳氢化合物或者 CO。在还原过程中反应条件和催化材料不同，得到的还原产物也不同。光激发所需的光子能量取决于光催化材料的带隙。光催化剂的能带边缘位置应该与相关反应的氧化还原电位匹配，CO₂ 在水溶液中发生光催化还原反应所得不同还原产物以及对应的电极电位如表 1 所示^[6]。理想的 CO₂ 光催化还原反应，必须满足光生电子的 CB 电势要比还原产物/CO₂ (CH₄/CO₂、CH₃OH/CO₂、HCHO/CO₂、HCOOH/CO₂ 或 CO/CO₂) 电势更负，而产生空穴的 VB 要比 H₂O 的氧化反应(O₂/H₂O) 电势更正^[7]。上述原理发现，光催化还原 CO₂ 必须满足 2 个条件：光子能量大于或等于带隙大小；CB 电势比表面电子受体电势更负，VB 电势比表面电子供体电势更正。这样才能实现光催化还原 CO₂ 的反应过程。

1.2 还原产物的选择性分析

近年来，通过对光催化 CO₂ 还原反应工作的研究，总结出影响还原产物选择性的主要因素有：CO₂ 在光催化剂表面的吸附活化情况，光催化材料本征特性以及得电子效率。

图 1 为 CO₂ 的活化转化机理示意图^[8]。图 1 为 CO₂ 还原为各个产物的反应路径。通过对 CO₂ 活化过程的研究，可以更加深入的探索还原产物的选择性来源，从而有助于理解在还原反应过程中光催化剂起到的活化作用。

由于光催化材料自身的本征特性，使其光催化材料被光源激发后，产生的电子-空穴对极易复合，

导致到达光催化剂表面的有效电子数量较少, 根据还原反应路径(图 1)可见, 该反应主要生成 CO。相反, 如果可供 CO₂ 吸附的活性位点较多, 光催化剂被激发后光生电子-空穴极易分离, 到达催化剂表面的有效电子数量增多, 光反应和表面反应 2 个阶段都提升了整个反应得电子的反应速率, 所得的主要还原产物为 CH₄。所以, 单一半导体未进行改良优化时, 不仅产物的产量较低, 对应的选择性也很差,

其中还原产物以 CO 居多, 原因是半导体的光生电子-空穴易复合, 有效电子数量较少, 吸附 CO₂ 的活性位点较少。同样也可以解释在相同光源和反应条件下, 只要能带结构有差异或者表面活性位点数量不同的光催化材料, 其还原产物的选择性就会不同。因此, 反应过程中得到有效电子效率以及光催化剂表面吸附活性位点数量决定了还原产物选择性。

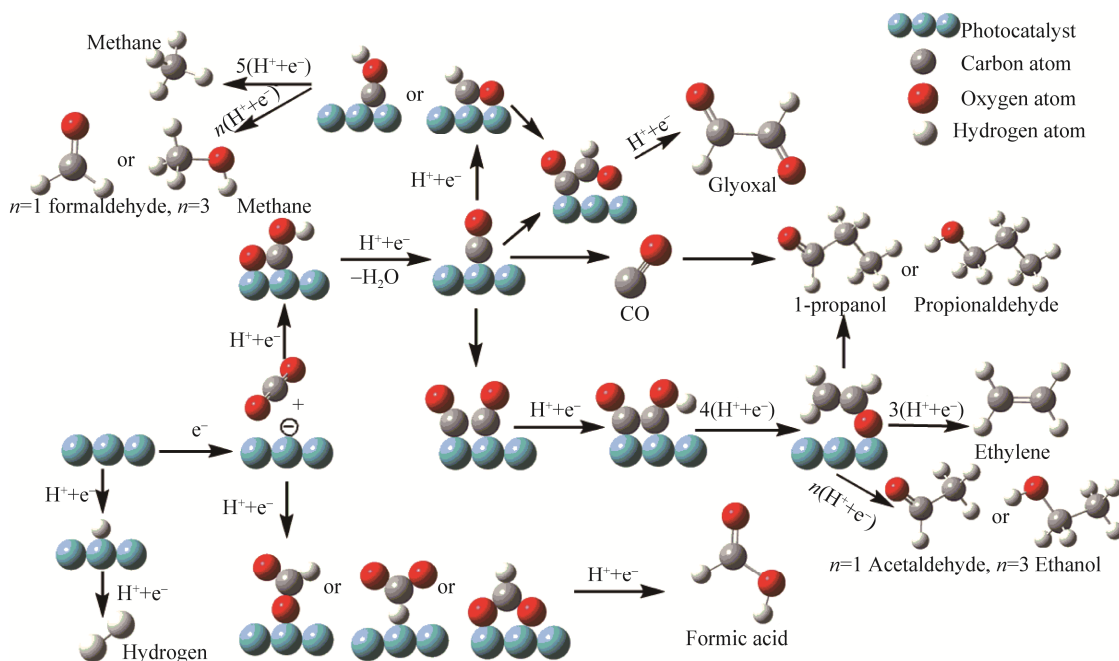


图 1 CO₂ 的活化转化机理^[8]

Fig. 1 Mechanism of activation and conversion of carbon dioxide^[8]

2 半导体复合材料光催化还原 CO₂ 的研究进展

2.1 单一半导体光催化还原 CO₂ 领域的应用

2.1.1 单一半导体光催化还原 CO₂ 机理 光催化还原 CO₂ 合成碳氢燃料主要依靠光源和光催化材料, 最早作为光催化材料的是单一半导体。单一半导体作为光催化材料具有化学性质稳定、廉价易得、无毒、氧化还原性强等优点。常见的半导体光催化剂多为金属氧化物和硫化物, 如 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃ 等, 其中 TiO₂ 的禁带宽度 3.2 eV, 光生空穴的电势大于 3.0 eV, 具有很强的氧化性, 因此, 它是目前应用最广泛的光催化材料。半导体在光催化还原 CO₂ 过程中起到的主要作用是吸收入射光, 被激发后产生电子-空穴对, 并促进光生电子-空穴对分离。

单一半导体光催化还原 CO₂ 的反应机理: 半导体粒子本身是很稳定的, 但当半导体吸收光子的能

量大于或者等于半导体带隙能量时, 半导体就开始变得“兴奋”。根据半导体的能带理论, 半导体 VB 上的电子会跃迁到 CB 上, 并留下空穴, 形成了光生电子-空穴对; 接下来是光生电子-空穴分离并向半导体光催化剂表面迁移, 由于带隙的存在, 光生电子-空穴对有一定的寿命, 一部分光生电子-空穴可能在体心或表面发生复合; 转移到半导体表面的光生载流子与表面的受体结合, 具有强氧化能力的空穴将 H₂O 氧化成 O₂ 和 H⁺, 光生电子可作为还原剂与 CO₂ 和水中 H⁺ 发生还原反应生成碳氢化合物或者 CO。当能量减弱后, 半导体就变得“沉稳”了, 跃迁出去的电子又跑回来和空穴结合, 因此, 半导体粒子在不消耗自身的情况下, 将 CO₂ 和 H₂O 结合成碳氢化合物或 CO。

2.1.2 单一半导体在还原 CO₂ 领域的研究进展

Halmann 等^[9]采用了半导体 p-GaP 作为光催化材料将 CO₂ 还原为 HCHO、CH₃OH、HCOOH, 产物对应的产量分别为 3.2×10^{-4} 、 8.1×10^{-4} 、 5.0×10^{-2} mol,

开启了光催化还原 CO₂ 的新篇章。Inoue 等^[6]分别以半导体 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃、SiC 以及 GaP 作为光催化材料, 在氙灯或汞灯的辐照下对 CO₂ 进行光催化还原反应, 其主要产物为 CH₃OH、HCHO, 其对应产物的产量分别为 1.1×10^{-3} mol 和 2.3×10^{-4} mol, 并推测了光催化还原 CO₂ 的反应机理, 进一步推动了光催化还原 CO₂ 的发展。Eggins 等^[10]以半导体 CdS 作为光催化剂还原 CO₂, 当反应液的 pH 值不同时, 分别生成了不同的还原产物如 HCOOH、CH₃OH、HCHO、C₂H₂O₃ 和 CH₃COOH 等, 其产量如表 2 所示, 其主要产物是 HCOOH。说明反应液的 pH 值对半导体的催化性能有一定影响, 由于反应液 pH 值对半导体粒子在反应中的颗粒聚集度、VB 和 CB 的带边位置及表面电荷在半导体表面的吸附等都有很大影响。Matsumoto 等^[11]采用了半导体 p-CaFe₂O₄ 作为光催化材料, 并将其悬浮于 NaOH 溶液中, 在 500 W 汞灯辐射下, 对 CO₂ 进行光催化还原反应, 产物主要有 CH₃OH 和 HCHO, 产量分别为 2、3 μmol, 说明半导体 p-CaFe₂O₄ 作为光催化材料时, 对应的还原产物的产率较低。Anpo 等^[12]采用半导体 TiO₂, 在紫外光辐射下光催化还原 CO₂, 主要生成有机物 CH₄、CH₃OH。研究表明 TiO₂ 有 3 种晶型, 锐钛矿的催化活性最高。由于锐钛矿的禁带宽度较高使其电子-空穴对具有更正或更负的电位, 因此具有较高的氧化能力, 另外锐钛矿晶粒较小, 比表面积较大, 具有较强的吸附能力, 对提高半导体的光催化活性有利。另外, 当 CO₂/H₂O 的比值为 5 时, CH₄ 和 CH₃OH 的产率分别为 3.5、2.4 nmol/(g·h), 说明影响光催化剂的催化效率的因素除了光催化剂本征特性外, 还与反应物 CO₂/H₂O 的比值有关。Kočí 等^[13]制备了 TiO₂ 光催化剂并将其悬浮于 NaOH 溶液中, 在 8 W 汞灯的照射下, 研究了 CO₂ 的光催化还原反应。实验表明, 粒径为 14 nm 的 TiO₂ 光催化剂的催化活性最高, 产物分别以 CH₃OH、CH₄ 为主, 对应的产量分别为 1.1、9.0 μmol/g。说明半导体材料的粒径大小是影响光催化活性的重要因素。粒径小, 比表面积大, 半导体表面存在的氧空穴越多, 活性位点数量越多; 粒径小, 光生电子-空穴迁移至表面不发生复合的几率就越大; 粒径小, 载流子到达表面的时间越短, 在半导体内部复合几率就越小, 到达表面被吸附的物质俘获的几率越大, 从而有利于光催化活性的提高。Liu 等^[14]采用了半导体 BiVO₄ 作为光催化材料, 在可见光照射下光催化还

原 CO₂, 得到的主要产物为 CH₃CH₂OH 和 CH₃OH。实验表明, BiVO₄ 的单斜晶系比四方晶系的催化性能更高, 其 CH₃CH₂OH 的产量可达 8.8 μmol/(g·h), 说明同一种光催化材料, 其晶系不同, 催化活性不同。Schulte 等^[15]制备了 TiO₂ 纳米管, 在紫外-可见光照射下光催化还原 CO₂。实验表明, 温度为 680 °C 时, 测得 CH₄ 的产率最高 [0.79 μmol/(m²·h)]。研究表明温度升高有利于半导体表面的氧化还原反应的进行, 但是温度升高后不利于反应物和氧在催化剂表面的吸附能力, 因此, 合适的温度也是影响光催化活性的重要因素之一。许普查等^[16]制备了半导体 CoAl₂O₄ 光催化材料, 在 175 W 高压汞灯照射下光催化还原 CO₂, 测得主要产物为 HCOOH, 光照时长达 4 h 时, HCOOH 的产量达到 4 004.2 μmol/g, 并且随着光照时间的延续, HCOOH 的产量还会继续上升, 说明光照时长也是影响光催化活性的重要因素之一。Teramura 等^[17]以 ATaO₃ (A: Li, Na, K) 作为光催化材料, 在 Hg-Xe 灯的辐射下, 将 CO₂ 光催化还原为 CO。结果表明, 半导体 LiTaO₃ 光催化还原 CO₂ 生成的 CO 产率为 0.4 μmol/g, 测得的光催化活性顺序为 LiTaO₃>NaTaO₃>KTaO₃。Shi 等^[18]以 NaNbO₃ 光催化材料, 在 300 W 氙灯照射下光催化还原 CO₂ 为 CH₄, 其产率为 653 μL/(L·g·h)。此后, Shi 等^[19]以 ANbO₃ (A: K, Na) 作为光催化材料, 在 300 W 氙灯的辐照下光催化还原 CO₂ 为 CH₄。实验表明, 以 KNbO₃ 为光催化剂催化还原 CO₂ 合成 CH₄ 的产率为 7.0 μL/(L·h); 以 NaNbO₃ 为光催化剂催化还原 CO₂ 合成 CH₄ 的产率为 2.3 μL/(L·h)。通过上述数据分析, 对于 ABO₃ 型光催化材料催化还原 CO₂ 反应, 总结出 A 位的金属离子半径大小也是影响光催化性能的重要因素。Zhou 等^[20]以半导体 Bi₂WO₆, 在可见光照射下将 CO₂ 转化为 CH₄。实验表明, 半导体 Bi₂WO₆ 的几何结构可以加快光生电子从半导体内部移动到表面进行光催化还原 CO₂ 反应, 并促进光生电子-空穴对分离, 较低光生载流子复合率。Cheng 等^[21]以 Bi₂WO₆ 空心微球作为光催化材料, 在可见光照射下, 将 CO₂ 转化为 CH₃OH。再与上述的 Bi₂WO₆ 作光催化剂还原 CO₂ 的实验进行对比, 说明同一种半导体, 表面特性不同, 其产物的选择性以及产率也会不同。半导体光催化反应可以看作是电子供体和电子受体与金属氧化物的相互作用, 这种作用取决于重金属氧化物固有的表面化学性质, 比表面积越大、颗粒尺寸越小, 光生载流子

迁移至颗粒表面的时间就越短,在颗粒内部复合的几率越小,有利于光催化效率的提高。Mao 等^[22]制备了片层 BiVO_4 光催化材料,悬浮于 NaOH 溶液中,光照下催化还原 CO_2 合成 CH_3OH 。在全光谱照射下,其 CH_3OH 的产率为 $5.5 \mu\text{mol/h}$,在可见光照射下, CH_3OH 的产率为 $3.76 \mu\text{mol/h}$,说明使用不同的光源照射也会影响产物的产率。Wang 等^[23]制备了以金红石型 TiO_2 为辅,以锐钛矿型 $\text{TiO}_2\{010\}$ 为主的光催化材料金红石与锐钛矿混晶 TiO_2 ,在 300 W 汞灯照射下将 CO_2 还原为 CH_4 ,光照 8 h 后,测得 CH_4 的产量为 $18.9 \mu\text{mol/g}$,比纯锐钛矿型 TiO_2 的产量高($10.3 \mu\text{mol/g}$)。研究表明,由锐钛矿和金红石按照适当比例组成混晶后比单一晶体活性高。金红石层能够有效提高锐钛矿晶型中电子-空穴的分离效率。同时 2 种晶型复合还会增大催化剂的比表面积,有利于提高光催化还原反应速率。Chen 等^[24]制备的 WO_3 超薄纳米片作为光催化剂,在连续可见光照下将 CO_2 光催化还原为 CH_4 ,其产量为 $1.1 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。徐迎节等^[25]制备了半导体 CoFe_2O_4 作为光催化材料,在可见光的照射下光催化还原 CO_2 ,主要产物为 HCOOH 。实验表明,当光照时长达到 3 h 时,其还原效率最高。郭丽梅等^[26]以将半导体 SrB_2O_4 作为光催化材料,在 32 W 汞灯照射下光催化还原 CO_2 ,其主要产物为 CH_4 ,其产量为 $24.7 \mu\text{mol/L}$ 。实验表明, SrB_2O_4 的 VB 低于 $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+)$ 的氧化还原电位,而 CB 高于 $(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 的氧化还原电位,相比于 TiO_2 (P25),半导体 SrB_2O_4 具有更高的 CB,其光生电子的还原能力比 P25 的强,因此, CH_4 的产率更高。Fresno 等^[27]以半导体 NaNbO_3 与 NaTaO_3 作为光催化材料,在紫外光照射下对 CO_2 进行光催化还原反应,还原产物为 CO 。实验结果表明, NaTaO_3 催化性能更强。Xiao 等^[28]以半导体 ZnFe_2O_4 作为光催化材料,在可见光的辐射下光催化还原 CO_2 ,主要产物为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3CHO ,其产率分别为 $13.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $57.8 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Xia 等^[29]制备了 CdSe 光催化材料,在氙灯照射下光催化还原 CO_2 ,产物为 CO ,其生成速率为 $789 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,选择性为 95%。实验表明,提高光催化材料表面的 Cd/Se 比值,能够提升 CdSe 光催化还原 CO_2 的光催化活性。Li 等^[30]以半导体 MoO_{3-x} 为光催化材料,在太阳光照射下光催化还原 CO_2 ,主要产物为 CO 。实验表明, CO 的产率为 $10.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, CH_4 产率达到 $2.08 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。龙丹^[31]以半导体 Co_3O_4 的空心纳米盒为光催化剂,对

CO_2 进行光催化还原反应,其主要产物为 CO 。实验表明,由于 Co_3O_4 空心纳米盒的比表面积大于 Co_3O_4 颗粒的比表面积,所以 Co_3O_4 空心纳米盒具有更强的光吸收能力。赵赫等^[32]以 FeS 纳米片为光催化剂,并将其用于光催化还原 CO_2 的反应中,生成 CO 的产率为 $4.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。吴进等^[33]将半导体 CdS 或 CdSe 材料对 CO_2 进行光催化还原反应,实验结果指出了 CdS 或 CdSe 的形貌影响了光催化剂的催化活性。Ribeiro 等^[34]以半导体 Bi_2WO_6 作为光催化材料,在连续流差分反应器中光催化还原 CO_2 ,产物 CO 的产量为 $1.8 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ 。跟上述 Bi_2WO_6 光催化还原 CO_2 的实验进行对比,说明了相同的半导体光催化剂,其反应环境不同,得到的还原产物也不相同。程蕾等^[35]也报道了半导体 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 在光照射下光催化还原 CO_2 为 CO ,其产率为 $41.4 \mu\text{mol/g}$ 。

通过对上述半导体材料催化还原 CO_2 领域进行对比分析,发现半导体能否作为光催化材料,是由其能带结构决定的,不同的能带结构会导致每个半导体的催化活性不同,产物和产量都存在差异。半导体光催化还原反应的效率主要取决于电子-空穴的分离,电子向半导体表面迁移速率以及被反应物捕获发生氧化还原反应的速率。除半导体自身能带结构外,光照条件、溶液环境、表面特性、晶型、粒径尺寸、 CO_2 与 H_2O 的比值和光照时长等,都对半导体光催化剂的催化活性有不同程度的影响。合理调控这些因素有助于提高半导体的光催化效率。

根据半导体的能带结构,将半导体分为宽带隙和窄带隙半导体。其中宽带隙半导体仅能吸收紫外光,这使得该类光催化剂对太阳能的利用率偏低,并且光生电子-空穴对也容易复合,导致其光催化效率偏低。窄带隙半导体在可见光作用下可以被激发,有较高的太阳光吸收率。然而,窄带隙半导体在氧化还原过程中,会出现团聚现象,导致光催化剂的循环利用次数变少,影响窄带隙半导体的光催化效率,导致 CO_2 的转化率偏低。总之,采用单一半导体作为光催化材料进行光催化还原 CO_2 反应时,其优点是半导体本身具有良好的光催化稳定性,其缺点是单一半导体催化剂存在太阳能利用率偏低、光生电子-空穴不易分离、量子产率低以及 CO_2 转化率等一系列问题,从而限制了 CO_2 资源化。因此,为了提高半导体光催化剂的催化活性以及 CO_2 转化率等问题,各国研究者通过对半导体进行改性处理,如依靠掺杂、负载和复合等方式来优化和提高半导体的光吸收能力以及光生载流子的分离及传输效率等。

表 2 基于半导体纳米材料的光催化还原 CO₂
Table 2 Photocatalytic CO₂ reduction systems based on nano-semiconductors

Photocatalyst	Illumination period/h	Reaction condition	Product	Yield	Reference
p-GaP	18.0	365 nm ultraviolet (UV), reductants: H ₂ O	HCHO	3.2×10 ⁻⁴ mol/L	[8]
	90.0		CH ₃ OH	8.1×10 ⁻⁴ mol/L	
	90.0		HCOOH	5.0×10 mol/L	
TiO ₂	30.0	500 W Xe lamp/mercury arc lamp,	CH ₃ OH,	1.8×10 ⁻³ mol/L; 14.6×10 ⁻⁴ mol/L	[9]
ZnO	7.0	H ₂ CO ₃	HCHO	1.2×10 ⁻³ mol/L; 3.5×10 ⁻⁴ mol/L	
CdS	7.0			2.0×10 ⁻³ mol/L; 11.7×10 ⁻⁴ mol/L	
GaP	7.0			1.0×10 ⁻³ mol/L; 11.0×10 ⁻⁴ mol/L	
SiC	7.0			1.0×10 ⁻³ mol/L; 53.5×10 ⁻⁴ mol/L	
CdS	42.0	Visible light, Na ₂ CO ₃	C ₂ H ₂ O ₃	pH=6, 66 μmol/dm ³	[10]
	80.0		HCHO	pH=6, 69 μmol/dm ³	
	94.0		CH ₃ OH	pH=4, 87 μmol/dm ³	
	42.0		CH ₃ COOH	pH=4, 40 μmol/dm ³	
	80.0		HCOOH	pH=6, 77 μmol/dm ³	
P-CaFe ₄	3.0	500 W ultra high pressure Hg lamp, NaOH	CH ₃ OH	<i>n</i> (CH ₃ OH)<2 μmol	[11]
			HCHO	<i>n</i> (HCHO)<3 μmol	
TiO ₂ (100)	6.0–8.0	75 W Hg lamp, H ₂ O	CH ₄	3.5 nmol/(g·h)	[12]
			CH ₃ OH	2.4 μmol/(g·h)	
TiO ₂	24.0	8 W Hg lamp, NaOH	CH ₃ OH	1.1 μmol/g	[13]
			CH ₄	9.0 μmol/g	
BiVO ₄	1.3	30 W Xe lamp	CH ₃ CH ₂ OH	21.6 μmol/h	[14]
		300 W Xe-lamp without UV cutoff filter (λ≥400 nm)	CH ₃ CH ₂ OH	406.6 μmol/h	
			CH ₃ OH	0 μmol/h	
		36 W fluorescent lamp	CH ₃ CH ₂ OH	2.3 μmol/h	
			CH ₃ OH	1.8 μmol/h	
TiO ₂		UV-visible light, H ₂ O	CH ₄	680 °C: 0.79 μmol/(m ² ·h)	[15]
CoAl ₂ O ₄	4.0	175 W high-pressure Hg lamp, NaHSO ₃	HCOOH	4 004.2 μmol/g	[16]
LiTaO ₃	24.0	200 W Hg-Xe lamp, H ₂	CO	0.4 μmol/g	[17]
NaNbO ₃	1.5	30 W Xe lamp	CH ₄	653 μL/(L·g·h)	[18]
ANbO ₃ (A: K,Na)	6.0	30 W Xe lamp	CH ₄	KNbO ₃ : 7.0 μL/(L·h) NaNbO ₃ : 2.3 μL/(L·h)	[19]
Bi ₂ WO ₆	5.5	300 W Xe arc lamp (λ>420 nm)	CH ₄	6.0 μmol/g	[20]
Bi ₂ WO ₆	2.0	Visible light (λ>420 nm)	CH ₃ OH	32.6 μmol/g	[21]
Lamellar BiVO ₄	12.0	300 W Xe lamp with and without UV cutoff filter, NaOH	CH ₃ OH	With UV cutoff filter: 3.76 μmol/h Without UV cutoff filter: 5.52 μmol/h	[22]
Rutile TiO ₂ nanoparticle modified anatase	8.0	300 W Hg lamp, H ₂ O	CH ₄	18.9 μmol/g	[23]
WO ₃	14.0	300 W Xe arc lamp	CH ₄	16.0 μmol/g	[24]
CoFe ₂ O ₄	3.0	Visible light	HCOOH	8 000 μmol/g	[25]
SrB ₂ O ₄	10.0	32 W Hg lamp	CH ₄	24.7 μmol/L	[26]
NaTaO ₃	15.0	UV (λ<365 nm), H ₂ O	CO		[27]
ZnFe ₂ O ₄	8.0	300 W xenon lamp, NaHCO ₃ and triethanolamine as electron donor	CH ₃ CHO, C ₂ H ₅ OH	57.8, 13.7 μmol/(g·h)	[28]
CdSe	2.0	Xe lamp (λ>400 nm), DMF	CO	789.0 mmol/(g·h)	[29]
MoO _{3-x}	4.0	UV-Vis-infrared	CO	10.3 μmol/(g·h)	[30]
			CH ₄	2.08 μmol/(g·h)	
Co ₃ O ₄	1.5	[Ru(byp) ₃]Cl ₂ H ₂ O/TEOA/CH ₃ CN	CO	44.6 μmol/h	[31]
FeS	60.0	Full spectral irradiation	CO	260.0 μmol/g	[32]
CdS	24.0	UV light	HCOOCH ₃	3 951.9 μmol/(g·h)	[33]
CdSe	120.0	Visible light	CO	789.0 mmol/(g·h)	
Bi ₂ WO ₆	4.0	Continuous-flow, differential photoreactor, H ₂ O	CO	1.8 μmol/g	[34]
Cd _{0.8} Zn _{0.2} S	3.0	Visible light	CO	41.4 μmol/g	[35]

2.2 金属、非金属或金属阳离子掺杂半导体在光催化还原 CO₂ 领域的应用

2.2.1 金属掺杂半导体光催化还原 CO₂ 机理 在光催化还原 CO₂ 领域, 半导体掺杂型光催化剂相较于半导体光催化剂更具有发展前景, 一直深受国内外学者的广泛关注。半导体带隙是光吸收的必要条件, 当半导体被能量大于其禁带宽度的光子照射后, 半导体内部会产生光生电子和空穴^[36]。为了提高半导体的催化性能, 很多学者通过在半导体中掺杂金属来优化和改良半导体催化材料, 使光催化剂的能带结构形成附加的电子态, 从而调整半导体带隙, 增强光催化材料对可见光的吸收^[37–38]。

王庆莉^[39]提出金属掺杂半导体特征是它们的 Fermi 能级存在差异。当金属与半导体接触后, 在两相接触界面, 半导体的准 Fermi 能级会向下移动, 直到与金属的 Fermi 能级相同。Fermi 能级移动会使能带弯曲, 会形成 Schottky 势垒, 可促进半导体内光生电子空穴分离, 进而提升光催化剂的催化性能。因此, 金属掺杂半导体作为光催化材料催化还原 CO₂ 的机理是: 利用光来激发金属掺杂半导体复合光催化材料, 当电子吸收一定能量后从半导体 VB 跃迁到 CB, 由于金属和半导体的 Fermi 能级存在一定的差异, 在接触界面电子从 Fermi 能级高的半导体 CB 转移到 Fermi 能级低的金属上, 直到二者 Fermi 能级相同, 形成容易捕获电子的 Schottky 势垒。金属作为光生电子的接收器, 可促进复合系统界面的载流子输运, 使光生电子在金属表面积累, 空穴则留在半导体表面, 有利于光催化材料内光生电子-空穴对的分离, 降低电子-空穴对的复合率, 从而提高光催化还原 CO₂ 反应的量子效应。

2.2.2 金属掺杂半导体在还原 CO₂ 领域的研究进展

由于宽带隙半导体对太阳能的利用率偏低, 各国研究者通过大量的实验, 发现可以利用金属掺杂宽带隙半导体获得光响应范围更宽的催化材料从而提升催化性能。其本质是通过掺杂金属来调节半导体带隙, 从而增强光催化剂对可见光的吸收与利用。Tseng 等^[40]制备了 Cu-TiO₂ 光催化材料, 在紫外光照射下光催化还原 CO₂, 产物为 CH₃OH。实验表明, 当 Cu 的负载率为 25%(质量分数)时, 光照 30 h, 产率达到 1 000 μmol/g, 光催化活性达到最高。说明 Cu 的掺入导致 TiO₂ 晶格畸变, 增大了晶面间的距离, 产生晶格收缩现象, 反应物与光催化剂间的距离减小, 使反应活化能降低, 从而光催化活性增强。另外, 掺杂金属 Cu 的负载率和光照时长也是影响

其催化活性的重要因素。Slamet 等^[41]以 Cu-TiO₂ 作为光催化材料, 在 10 W 紫外灯照射下将 CO₂ 光催化还原为 CH₃OH。实验表明, 金属 Cu 的负载率达到 3%、粒径大小为 23 nm 时, 主要产物 CH₃OH 的产率达到 442.2 μmol/(g·h)。说明掺杂金属的负载率和粒径大小都是影响产物产率的重要因素。粒径越小且粒度分散越均匀, 其催化活性越高; 金属负载量在一定范围内的提高增加了催化剂表面的活性位点, 有利于催化活性的提高。Zhang 等^[42]以 Pt-TiO₂ 纳米材料作为光催化剂, 在 300 W 高压汞灯照射下光催化还原 CO₂, 产物为 CH₄。实验表明, 当温度为 328 K, 光照 34 h 后, 0.15%(质量分数) Pt-TiO₂ 纳米管催化活性高于 0.12% Pt-TiO₂ 纳米颗粒。说明随着 Pt 含量的增加, 电子陷阱增多, Pt-TiO₂ 光催化活性增加, 另外, Pt 掺杂后, 半导体禁带宽度减小, 可见光利用率增加。Kočí 等^[43]以 Ag-TiO₂ 作为光催化材料, 在 8 W 汞灯照射下光催化还原 CO₂, 主要产物为 CH₄、CH₃OH, 当 Ag 负载量为 7% (质量分数)时, 光照时长达到 20 h, CH₃OH 的产量为 1.8~2.0 μmol/g, CH₄ 的产量为 0.6~0.8 μmol/g。通过与其他金属掺杂 TiO₂ 光催化剂进行对比, Ag-TiO₂ 作为光催化剂时, 其还原 CO₂ 的产量及产物的选择性较其他金属掺杂 TiO₂ 偏低。说明当 Ag 的负载量较高时, 使 Ag 簇的能级低于吸附在光催化剂上的 CO₂ 的电子亲和势, 尽管 Ag 簇还能继续作为光生电子的接收器, 但将电子传递给 CO₂ 的数量逐渐减少, 本身接收电子能力增强, 进而容易成为光生电子-空穴的复合中心, 导致 Ag-TiO₂ 的活性不高。Yui 等^[44]制备了金属 Pd 负载于 TiO₂ 的复合材料 Pd-TiO₂, 在 500 W 高压汞灯照射下光催化还原 CO₂。实验表明, 当 Pd 的负载量为 2%后, 主要产物为 CH₄, 光照时长为 24 h 时, CH₄ 的产量为 0.45 μmol。研究表明, Pd 掺杂后, TiO₂ 的禁带宽度减小, 提高了可见光的利用率。Hou 等^[45]制备了 Au-TiO₂ 光催化材料, 分别在紫外光和可见光照射下, 进行光催化还原 CO₂ 的反应, 还原产物有 CH₄、C₂H₆、CH₃OH、HCHO。其中产量最高的产物为 CH₄, 22.4 μmol/m², 是 TiO₂ 的 24 倍, 实验表明, Au 掺杂 TiO₂ 的形成能相较别的金属小很多, 说明其掺杂的热力学稳定性较好, 当 Au 掺杂后形成了杂质能级, 主要是氧的 2p 态和 Au 的 5d 态杂化而成, 该杂化过程跨越了 Fermi 能级, 显示出了金属属性, 当掺杂浓度较高时, 可形成杂质能带。Krejčíková 等^[46]制备了 Ag-TiO₂ 光催化材料, 在 NaOH 溶液中, 8 W 汞灯

照射下光催化还原 CO₂。实验表明, 主要产物为 CH₄、CH₃OH, 当 Ag 负载量为 5.2%(质量分数)时, CH₃OH 的产量最高, 总产量约为 11.0 μmol, 说明了 NaOH 溶液对该反应起到了一定的助催化作用。Tan 等^[47]制备了 Cu-TiO₂ 作为光催化剂, 在 8 W 长波紫外线灯照射下光催化还原 CO₂ 为 CH₄, 产率为 2.9 mg/(L·g)。Liu 等^[48]制备了 Cu-TiO₂ 光催化材料, 在 8 W 紫外光灯照射下, 光催化还原 CO₂, 主要产物为 CH₄。结果表明, 当 Cu 负载量为 0.03%(质量分数), 光照时长 1.5 h, CH₄ 产率可达 2.4×10^{-2} μmol/(g·h), 是不加载 Cu 的 10 倍。对比上述引用实验^[40-41,47-48], 这 4 个实验虽然都采用了光催化剂 Cu-TiO₂ 催化还原 CO₂, 但是产率和产物的选择性都不相同, 说明其金属铜的负载量不仅可以影响产物的产率还可以影响产物的选择性。Wang 等^[49]制备了 Pt-TiO₂ 作为光催化材料, 在 400 W 氙灯照射下光催化还原 CO₂, 得到的唯一产物是 CH₄, 其产量为 1361.0 μmol/(g·h)。实验表明, 颗粒较小的 Pt 沉积于半导体 TiO₂ 上, 可提供更多的活性位点, 这样可以提高 TiO₂ 上电子迁移速度以及光生载流子的分离效率, 光催化材料 Pt-TiO₂ 对还原产物具有很高的选择性。Ola 等^[50]制备了 Rh、Pd 沉积于半导体 TiO₂ 上的光催化材料, 在紫外光照射下光催化还原 CO₂, 其主要产物是 CH₄。实验表明, 当光催化剂为 1%(质量分数) Pd-TiO₂ 和 0.01%(质量分数) Rh-TiO₂ 时, 测得的光催化活性最高, 对应的产率分别为 0.06、0.04 μmol/(g·h)。Mao 等^[51]以 Pt-TiO₂ 作为光催化材料, 在 300 W 汞灯照射下光催化还原 CO₂ 为 CH₄。实验表明, TiO₂{010} 的光催化活性高于 TiO₂{001}, 而负载 1%(质量分数) Pt-TiO₂{010} 的光催化活性低于负载 1% Pt-TiO₂{001}。Manzanares 等^[52]以 Mg-TiO₂ 为光催化剂, 在 500 W 氙灯照射下光催化还原 CO₂, 生成的产物为 CO、CH₄、H₂, 当 Mg 的负载量为 0.2%(质量分数)或 0.5%时, 主要产物为 CH₄, 其产量是纯 TiO₂ 的 4.5 倍。Mg 负载量为 0.5%时, H₂ 产量是纯 TiO₂ 的 2 倍, CO 则稍微减少。Li 等^[53]制备了 Ag-TiO₂ 光催化剂, 以 1% (质量分数) Ag-TiO₂ 作为光催化剂催化还原 CO₂ 时, 其 CH₄ 的产率达到最高。说明当 Ag 的负载量达到 1%左右时, Ag 簇的能级位置与吸附在 Ag-TiO₂ 光催化剂上 CO₂ 的单电子亲和势相同, 光催化活性达到最大。Kometani 等^[54]制备了 Pt-TiO₂ 复合材料, 在 CO₂ 和 H₂O 的混合物中光催化还原 CO₂。实验表明, 还原产物为 H₂、CO、CH₄, 产量分别为 65.3、35.3、42.7 mg/L。对

比上述引用实验^[42,54], 光沉积法制备的 1.0%(质量分数) Pt-TiO₂ 不如浸渍法制备的 0.15% Pt-TiO₂ 光催化剂催化还原 CO₂ 合成产物的选择性高。说明制备方法以及金属负载量都是影响产物产率和选择性的关键因素。Xu 等^[55]制备了光催化材料 Pd-TiO₂, 用于光热化学循环催化还原 CO₂, CO 的产率为 11.05 μmol/(g·h), 是 TiO₂(P25)的 8.27 倍。实验表明, 通过金属 Pd 纳米颗粒的表面等离子体效应促进了光催化剂对光的吸收, 增强的电场也促进了光生电子-空穴对的分离。李欢^[56]制备了金属 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 分别沉积于 TiO₂, 主要产物为 CH₃OH, 其中 Ni-TiO₂ 的光催化活性最佳, 而 Mn 参与共掺杂的光催化剂光催化活性最差。研究表明, 过渡金属沉积 TiO₂ 时容易形成产物 CH₃OH, 以及所掺杂的金属 Fermi 能级越低对应光催化剂的催化性能越差。Ni-TiO₂ 是以上光催化剂中粒径最小的, 粒度分布均匀, 可为光催化还原 CO₂ 提供更多活性位点, 增强了半导体的光催化活性。Ni、Cu、Fe 单掺杂 TiO₂, 使 TiO₂ 晶格发生收缩, 导致其光催化活性增强。Co 和 Mn 单掺杂 TiO₂ 使 TiO₂ 发生晶格扩张, 导致其光催化活性较低。Yu 等^[57]以 Pt/表面无序化 TiO_{2-x} 作为光催化剂, 在模拟大气下太阳光谱以及 120 °C 光热下光催化还原 CO₂ 为 CH₄, 其产率为 0.3412 μmol/(g·h), 是 TiO_{2-x} 光催化的 155 倍, 说明光热协同催化可以提高光催化剂的催化活性。李由姿等^[58]制备了 Pt/Cu-TiO₂ 光催化材料, 在 300 W 氙灯照射下光催化还原 CO₂。实验表明, Pt 和 Cu 合金共负载于半导体 TiO₂, 能够提高光催化剂的催化活性, 而且 CH₄ 的选择性达到了 100%。Maha 等^[59]制备了 Pt-ZnMn₂O₄ 光催化材料, 在可见光照射下光催化还原 CO₂ 为 CH₃OH。Yi 等^[60]以 Mo-Cs_{0.33}WO₃ 复合材料作为光催化剂, 在厌氧条件下光催化还原低浓度 CO₂, 产物 CO 与 CH₃OH 的产率分别为 7.5 μmol/(g·h)和 3.0 μmol/(g·h)。Wan 等^[61]合成了 Ni-In₂O₃ 的复合光催化剂, 在氙灯照射下光催化还原 CO₂。实验表明, 当 Ni 负载于 In₂O₃ 后, 光催化材料的带隙缩小了, 从而提高了光催化剂对可见光的吸收能力。另外, 当金属 Ni 掺杂后, 活性位的增加, 对 CO₂ 的吸附量也有所增加。

通过以上对于宽带隙半导体材料掺杂金属的实验研究, 可以得出以下结论: 1) 目前该领域应用最为广泛的宽带隙半导体是 TiO₂。掺杂的金属主要是过渡金属, 如 Cu、Ag、Au、Ru、Pt、Pd、Pb、Ph、Ni、Nb 等, 其功函数主要介于 4.0~5.7 eV 之间。

该类催化剂还原 CO_2 得到的主要产物为 CH_3OH 和 CH_4 ; 2) Cu、Ni、Pt 掺杂半导体的催化活性和产物的选择性较高, Ag、Mn 掺杂半导体的催化活性较差。初步推断这个规律可能与掺杂金属的 Fermi 能级有关, 功函数越靠近 4, 掺杂后的光催化活性越低, 功函数越靠近 5, 掺杂后的光催化活性越高; 3) 过渡金属掺杂宽带隙半导体后, 半导体的晶格体积都增大了, 晶格出现畸变。Ag、Au 的形成能较其他金属小, 说明掺杂的热力学稳定性较好。Pd、Pt 掺杂后的禁带宽度减小, Ag、Au、Ru 掺杂后体系出现金属属性。过渡金属掺杂后体系吸收边红移, 增强了光催化剂对可见光的利用率; 4) 除了金属掺杂半导体材料之间因结构不同产生的催化活性差异外, 金属的沉积量、金属颗粒大小以及不同的光源、光照时长和 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值等都是影响光催化活性、产物选择性以及可见光利用率的关键因素。

窄带隙半导体因能够吸收太阳光的可见波段, 对光的利用率较高。但是, 在氧化还原过程中存在光腐蚀现象, 循环利用次数少, 导致 CO_2 转化率偏低。表面金属掺杂是改变半导体表面性质从而获得光生电子-空穴的手段。本质是由于金属和窄带隙半导体差异较大, 表面沉积的金属有利用光生电子空穴分离, 但是过多的金属掺杂会使金属成为光生电子-空穴对快速复合中心, 阻碍了光催化还原 CO_2 反应的进行^[62]。目前在该领域应用较多的金属掺杂窄带隙半导体的有 Pt、Ag、Rh、Au、La、Mo、Zn 和 Cu。唐勇等^[63]制备了 Pt-LaCoO₃ 系列光催化材料, 在碘镓灯照射下光催化还原 CO_2 为 HCOOH。实验表明, 将 HCHO 作为牺牲剂时, 测得其催化活性最佳, 主要产物 HCOOH 的产率是负载前的 3 倍, 光催化活性提高的原因可能是 Pt 沉积到 LaCoO₃ 表面从而限制了光生电子和空穴的复合。尹晓红等^[64]制备了光催化剂 Ag-SrTiO₃, 在 250 W 高压紫外汞灯照射下光催化还原 CO_2 为 HCOOCH₃。实验表明, 当粒径尺寸为 14 nm, Ag 的负载量为 5.0%(质量分数)时, 测得 Ag-SrTiO₃ 的催化活性最高, 产物 HCOOCH₃ 的平均生成速率达到 3 272.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Sui 等^[65]制备了 Ag-SrTiO₃ 作为光催化材料, 在 250 W 汞灯照射下光催化还原 CO_2 为 HCOOCH₃。当 Ag 的负载量为 7%(质量分数)时, 测得的光催化活性最佳, 光照时长为 22 h, HCOOCH₃ 的产量为 3 006.0 μmol 。这说明了 Ag 沉积至半导体 SrTiO₃ 表面, Ag 的 Fermi 能级比半导体的更低, 致使 Ag 成了光催化材料的电子富集点位, 进而促进了光生电子空

穴的分离。李会亮等^[66]制备出粒径小、分散性好的 Ag-SrTiO₃、InOOH-SrTiO₃ 复合光催化剂, 在 250 W 高压紫外汞灯照射下光催化还原 CO_2 为 HCOOCH₃。实验表明, Ag 的负载量为 5%(质量分数)时, 最高的反应速率达到 3 300.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, InOOH 含量达到 50%(质量分数)时, 最高的反应速率达到 8 128.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。说明了通过调控半导体含量或者金属负载量可以提高光催化剂的催化活性。Li 等^[67]以 NaNbO₃ 作为光催化剂, 在 300 W 氙灯照射下光催化还原 CO_2 。实验表明, 立方相的 NaNbO₃ 催化活性高于正交相的 NaNbO₃, 负载量达到 0.5%(质量分数) Pt 后, 立方相 NaNbO₃-Pt 光催化还原 CO_2 , 生成 CH_4 产率为 0.5 $\mu\text{mol}/\text{h}$, 正交相 NaNbO₃-Pt 光催化还原 CO_2 时, CH_4 产率为 0.2 $\mu\text{mol}/\text{h}$ 。说明金属负载量相同的同种半导体复合催化剂的晶型不同, 光催化性能不同。Li 等^[68]报道了由 Rh、Au 和 SrTiO₃ 组成了新型光催化材料分别为 Au@SrTiO₃、Rh@SrTiO₃、Rh-Au@SrTiO₃, 在可见光照射下催化还原 CO_2 。实验表明, 光催化剂 Rh-Au@SrTiO₃ 中金属 Rh 的负载量达到 0.5%(质量分数)时催化效果最佳, 产物为 CH_4 、CO、H₂, 产率分别是 2.8、369.2、69.4 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。以上金属掺杂 SrTiO₃ 后, 使禁带宽度有效变窄, 从而提高对可见光区的吸收效率。研究表明 Rh 离子掺杂在禁带中出现了 1 个 4d 态杂质能级, 导致禁带宽度减小, 可见光区的光催化活性提高。张丽等^[69]制备了 CuO-CuAl₂O₄ 复合空心球, 分别将金属 Pt、Ag、Ru 对其进行掺杂再进行光催化还原 CO_2 。实验表明, 用 Pt 或 Ag 沉积 CuO-CuAl₂O₄ 复合空心球表面, 可提高光催化剂的催化活性, 当 Ru 沉积 CuO-CuAl₂O₄ 后, 其光催化活性却有所降低。张义成等^[70]制备了 La、Mo 掺杂的 Bi₂WO₆, 在可见光区催化还原 CO_2 制 CH_3OH , 实验表明, 当 80% Mo 和 1%(体积分数) La 共掺杂时, Bi₂WO₆ 的催化活性最好, 说明适当的金属负载量可以提高光催化剂的活性。许丽梅等^[71]合成了 Zn-BiOBr 光催化剂, 在可见光照射下, 进行光催化还原 CO_2 反应。研究表明, Zn-BiOBr 对 CO_2 光催化还原速率可达到 8.5 $\mu\text{mol}/\text{h}$, 是 BiOBr 未掺杂金属前的 13 倍。研究表明, Zn 掺杂 BiOBr 后, 禁带宽度缩小, 比表面积增大, 光催化活性明显增高。何小刚等^[72]制备了 Cu 掺杂 CuFe₂O₄ 形成 Cu/CuFe₂O₄, 光催化 CO_2 为 CO 的产率是 537.6 $\mu\text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。李聪明等^[73]制备了催化剂 Cu/ZnO-SiO₂, 并探究其还原 CO_2 的催化性能。实验发现, Cu/ZnO 间强的相互作

用引起了催化剂结构重构,促使体相中的 ZnO 物种向催化剂表面 Cu 物种迁移,形成了更多的 Cu/ZnO 界面,有利于 CH_3OH 生成。

通过以上实验表明: 1) 窄带隙半导体掺杂金属领域应用最为广泛的是 ABO_3 钙钛矿结构半导体。掺杂的金属主要是过渡金属,如 Pt 、 Ag 、 Rh 、 Au 、 La 、 Mo 、 Zn 和 Cu 等,其功函数主要介于 $3.5\sim 5.7\text{eV}$ 之间。该类催化剂还原 CO_2 得到的主要产物为 HCOOCH_3 、 HCOOH 、 CH_4 、 CO 和 CH_3OH ; 2) 金属掺杂半导体材料之间除了因结构不同产生的催化活性差异外,不同的光源、光照时长、晶型、金属担载量、颗粒尺寸、比表面积等都是影响光催化活性、产物选择性以及可见光利用率的关键因素。

金属掺杂半导体主要是通过改变光催化材料的粒度分布均匀度、粒径尺寸、表面结构以及负载金属的形态等方式对半导体进行改性的。通过对金属掺杂半导体材料催化还原 CO_2 领域进行对比分析,发现: 1) 金属掺杂半导体后, CB 和 VB 相对 Fermi 能级发生下移,并在 Fermi 能级附近的禁带中产生杂质能级,当电子被激发后,会从 VB 跃迁至杂质能级或者电子会从杂质能级跃迁至 CB ,这样可以提高半导体的可见光响应范围,从而提高催化剂的光催化效率; 2) 晶型对掺杂半导体的光催化活性有一定的影响。一般晶体都是空间点阵结构,但有的晶型结构上有缺陷,这种晶体结构缺陷对光催化活性的影响最大。结构缺陷越多,光生载流子越易复合,光催化活性越低,导致同种光催化剂晶型不同,合成产物的产率和选择性差异很大; 3) 催化材料的比表面积,催化剂表面的颗粒大小以及催化剂表面活性中心的数量都与光催化剂的催化活性相关。当催化剂比表面积越大,表面颗粒越小,光生电子、空穴迁移到光催化剂表面的时间越短,光生载流子复合几率就越小,从而提高了光催化剂的催化效率; 4) 此外,光催化性能还会受到光源、光照时长、溶液环境等其它因素影响。

虽然过渡金属掺杂半导体可以增强太阳能的利用率,促进光生电子-空穴分离,提高光催化效率,但是大多数过渡金属元素掺杂半导体的成本比较高。金属掺杂半导体要控制金属的担载量,过多的金属沉积会造成过渡金属成为光生载流子快速复合的中心,反而影响光催化还原反应的进行,而寻找合适担载量的过程,要花费大量时间进行实验的分析和验证。另外,金属掺杂后的热稳定性不是很好,并且金属掺杂后光生电子-空穴的复合几率也较大,

这样就使得催化剂在紫外光区的催化能力减弱。

2.2.3 金属阳离子掺杂半导体光催化还原 CO_2 机理
由于过渡金属掺杂的成本比较高,选择一些便宜、易得的金属离子掺杂半导体制备成新型光催化剂获得了广泛关注。金属离子掺杂半导体是将新的电荷引入到半导体晶格中,从而导致半导体体相缺陷,从而改变了半导体的晶格类型,杂质电子轨道能与半导体的 VB 、 CB 作用,对电子云轨道造成影响,会引起光生电子、空穴的迁移路径以及半导体能带结构发生改变,从而改善半导体的光催化性能^[74]。近些年,一些便宜、易得的金属阳离子掺杂半导体用于提高 CO_2 光催化还原活性的报道日益增多。

金属阳离子掺杂半导体作为光催化材料催化还原 CO_2 的催化机理是: 在高温时,将金属离子引入半导体晶格中,形成的掺杂能级高于半导体的 VB 能级,低于半导体的 CB 能级,所以金属阳离子既能捕获电子,又能捕获空穴,从而降低光生电子-空穴对的复合率; 金属离子掺杂半导体后,会引起局部晶格形变或者产生新的氧空位,而光催化材料表面随着氧空位的增加会导致光化学过程红移; 金属离子掺杂半导体后形成了掺杂能级,即使是能量很小的光子也能够激发掺杂能级上的电子与空穴,提高了光子利用率^[75]。

2.2.4 金属离子掺杂半导体在还原 CO_2 领域的研究进展
樊君等^[76]利用 Fe^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 制得复合光催化材料 Fe-TiO_2 , 对 CO_2 进行光催化还原,生成 CH_3OH 的产率为 $308.76\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。在 TiO_2 中掺杂 Fe^{3+} 形成了掺杂能级,改变 TiO_2 晶格,使光催化剂 Fe-TiO_2 的吸收边红移,扩大了催化材料的可见光响应范围,促进了光催化效率的提高。晁显玉等^[77]制备了复合材料 $\text{Sm}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化还原 CO_2 为 CH_3OH 。Fan 等^[78]报道了将 Ni^{2+} 与半导体 TiO_2 复合成新型光催化剂催化还原 CO_2 , 结果表明 Ni^{2+} 掺杂 TiO_2 后,扩展了光反应范围、减少了空穴-电子对复合,从而提高了光催化效率。Peng 等^[79]将 CdSe 量子点和 $\text{ZIF-8}(\text{Zn}^{2+}$ 与咪唑啉形成的配体) 构筑成复合材料 CdSe/ZIF-8 , 在有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和三乙醇胺 (TEOA) 存在以及可见光照射下,将 CO_2 光催化还原为 CO , 其产量为 $42.3\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。Xu 等^[80]采用一步水热法成功制备 Fe^{3+} 掺杂的空心 TiO_2 形成 Fe-TiO_2 -500 八面体,在可见光照射下反应 12 h, CH_4 的产率约为 $7.73\text{ }\mu\text{mol/g}$, 研究表明, Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 后,会引起局部晶格形变,导致光化学过程红移。Chen 等^[81]采用溶胶-凝胶法制备 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 气凝胶光催

化还原 CO_2 。结果表明, 产物 CH_3OH 的产率达到 $2\ 125\ \mu\text{mol/g}$ 。相比水热法, 用溶胶-凝胶法制备的 Fe-TiO_2 催化性能明显提高, 主要由于后者的 TiO_2 在水解前就掺入 Fe^{3+} , 水解过程中的 Fe^{3+} 能够均匀的分布到 TiO_2 纳米粒子中, 与 TiO_2 相比, 掺杂后的光催化剂带隙变窄, 增强了可见光吸收范围。

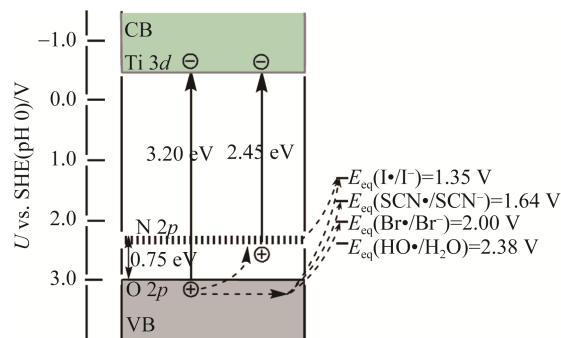
通过以上对半导体掺杂金属阳离子的研究, 得出以下结论: 1) 半导体掺杂金属阳离子后重新形成了捕获电子、空穴的中心, 促进了光生电子和空穴的分离, 从而抑制光生载流子的复合; 2) 金属离子掺杂还可以在禁带中形成新的掺杂能级, 使带隙变小, 即使是能量很小的光子也能够激发掺杂能级上的电子与空穴; 3) 掺杂还可能形成晶格缺陷, 有利于形成更多的氧化中心, 导致光化学过程红移, 拓展可见光响应范围; 4) 金属阳离子元素掺杂半导体过程中, 可能会形成晶格缺陷, 形成新的氧空位, 使光化学过程红移, 在拓宽可见光响应范围的同时也失去了紫外光区的催化能力。

2.2.5 非金属掺杂半导体光催化还原 CO_2 机理

非金属掺杂半导体可以增强可见光响应范围, 并保持光催化剂在紫外光区的催化能力, 因此, 非金属掺杂半导体是半导体光催化改性的重要手段之一^[82]。

例如, 分析最常见的非金属 N 掺杂 TiO_2 的能带结构, 如图 2 所示, 掺杂的 N 在 O 2p VB 上方引入一个新带隙, 在可见光照射下, 新带隙会产生“空穴”, 而在紫外光照射下, O 2p VB 会产生“空穴”^[83]。因此, N 的掺杂, 既增强了可见光的响应能力, 还保持了紫外光区的催化能力。Chen 等^[84]将 C, S 和 N 分别与宽带隙半导体 TiO_2 掺杂形成新的光催化剂, 实验测得掺杂后光催化剂的光吸收红移, 从而扩大了光响应范围。在光催化还原 CO_2 领域, 采用非金属掺杂半导体作为光催化剂的报道也日渐增多。

非金属掺杂半导体作为光催化材料催化还原 CO_2 的催化机理: 非金属掺杂后, 会在原来半导体带隙间出现一个能吸收可见光的新带隙, 与未掺杂前的半导体带隙重叠, 能确保光生电子-空穴在生命周期内迁移到光催化剂的表面并发生反应^[85]; 由于在半导体晶格中引入新的电荷造成了体相缺陷或者晶格类型发生改变, 杂质电子轨道与半导体的 VB 和 CB 作用, 从而改变光生电子-空穴的迁移路径、分布状态以及半导体的能带结构, 使光吸收边红移, 进而影响半导体催化活性; 要保持光催化剂的还原能力, 在半导体掺杂非金属后, 其 CB 能级一定要大于 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电极电势^[86]。



E_{eq} is equilibrium redox potential; SHE is standard hydrogen electrode; CB is conduction band; VB is valence band.

图2 N掺杂 TiO_2 的能带示意图以及一些光诱导电子过程^[83]
Fig. 2 Schematic illustration of the expected energy bands for N-doped TiO_2 together with some photoinduced electronic processes^[83]

2.2.6 非金属掺杂半导体在还原 CO_2 领域的研究进展

Hussain 等^[87]报道了采用化学合成法制备 S 掺杂锐钛矿 TiO_2 形成 S- TiO_2 复合材料, 在紫外灯照射下光催化还原 CO_2 。结果表明, 主要产物为 CH_3OH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 当光催化材料的颗粒大小为 $4\ \text{nm}$ 时, 测得 CO_2 的转化率最高, 随着非金属 S 掺杂量的渐增, 光催化剂的催化活性也逐渐增强, 这是由于 S 3p 轨道与半导体的 O 2p 轨道进行杂化后 VB 顶上移, 导致带隙变窄^[88], 在不降低紫外光下活性的前提下, 使 TiO_2 具有可见光活性。Zhang 等^[89]采用水热法合成 I 掺杂 TiO_2 复合材料 (I- TiO_2), 在紫外-可见光照射下光催化还原 CO_2 为 CO, I 掺杂量为 5% (质量分数) 时, 催化活性最佳, 1.5 h 后, CO 产量为 $600\ \mu\text{L/L}$, 在可见光照射下光催化还原 CO_2 为 CO, 当非金属 I 的掺杂量为 10% 时, 测得光催化剂的催化活性最佳, 光照时长 3.5 h 后, 主要产物 CO 的产量为 $670\ \mu\text{L/L}$ 。由于 I^{5+} 与 Ti^{4+} 的直径相近, 故部分 I^{5+} 可以替代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格导致晶格膨胀, 使晶格表面氧原子逃离, 在逃离部位形成带正电荷的氧空位, 氧空位成为半导体产生光生电子的捕获陷阱, 促进光生电子-空穴的有效分离, 进而提高半导体催化活性。随着 I 掺杂量的增大, 晶粒尺寸逐渐变小, 有利于实现 CB 能级与 VB 能级的分离, 增强光生电子-空穴的氧化还原能力, 从而提高光催化活性。薛丽梅等^[90]采用浸渍-焙烧法制备 C 掺杂 TiO_2 复合材料 C- TiO_2 , 在日光灯照射下, 进行光催化还原 CO_2 反应, 光照时长 6 h 后, 测得 HCOOH 产量为 $2\ 634.0\ \mu\text{mol/g}$ 。C 掺杂 TiO_2 后光催化活性提高的主要原因是形成的 Ti-O-C 键可以使吸收边红移至可见光区。C 与 N 掺杂 TiO_2 形成光催化剂的机理相似, 不同的是 C 掺杂的 TiO_2

的可见光吸收能力高于 N 掺杂的。Zhao 等^[91]采用水热法制备 N 掺杂 TiO_2 纳米管, 在 NaOH 溶液中, 500 W 卤钨灯照射下光催化还原 CO_2 生成 HCOOH 、 HCHO 和 CH_3OH 。研究表明, 温度达到 500 $^\circ\text{C}$ 时, 测得光催化剂的催化活性最高, 光照时长 12 h 后, 还原产物总产量为 14 530.0 $\mu\text{mol/g}$, 其中 HCOOH 产量达到 13 882.5 $\mu\text{mol/g}$, 是 TiO_2 的几倍。N 掺杂 TiO_2 后光催化活性提高的主要原因是形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$ 键可以使吸收边红移至可见光区。Yu 等^[92]制备了 Cl 掺杂 Cu_2O 纳米棒, 在可见光照射下, 用于光催化还原 CO_2 。结果表明, Cl 掺杂优化了 Cu_2O 的能带结构, 使 H_2O 氧化的 VB 位置更正, 并提高了 CO_2 的吸附能力以及光生载流子的分离和转移效率。因此, 掺杂 Cl 的 Cu_2O 显示出了优异光催化还原 CO_2 性能。密度泛函理论计算表明, 掺杂 Cl 的 Cu_2O 有利于 CO_2 转化为 $\cdot\text{COOH}$, $\cdot\text{CO}$ 和 $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ 自由基中间体, 这有助于提高 CO 和 CH_4 的产率。另外, Cl 掺杂的 Cu_2O 对 $\cdot\text{CO}$ 中间体表现出更强的亲和力, 后者倾向于被质子化并最终转化为 CH_4 , 从而使得 CH_4 的选择性高于纯 Cu_2O 。吴靖^[93]采用黑磷-钼酸铋(BPNS- Bi_2MoO_6)光催化还原 CO_2 合成 CO, 最高产率是 72.8 $\mu\text{mol/g}$ 。刘兆磊^[94]采用非金属 Br 掺杂半导体 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 形成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3$ 纳米晶并探究该材料光催化还原 CO_2 , 得到 CO 产量为 70 $\mu\text{mol/g}$ 。由于 Br 原子半径小于 I 原子半径, Br 可以掺杂到 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 晶格中, 但是稍小的原子半径会导致晶格畸变, 晶面间距在掺杂位点会收缩, 导致光化学过程红移, 提高光催化活性。

通过对非金属元素掺杂的研究, 得出以下结论:

1) 非金属掺杂本质是在 VB 顶上方的禁带产生了杂质能级, 处在完全填充状态, 并与半导体的 VB 形成统一, 因此掺杂非金属后 VB 顶与 CB 底距离缩短, 禁带宽度减小, 激发所需能量降低, 拓宽了可见光的响应范围; 2) 紫外光照射时, 会在半导体 VB 上产生“空穴”, 从而继续保有紫外光区催化能力; 3) 除了因非金属掺杂生成新带隙导致半导体催化性能发生改变外, 此类光催化剂的催化性能还受掺杂的掺杂量、光源、光照时长、溶液环境、光催化剂尺寸等因素影响; 4) 非金属掺杂半导体虽然可以在半导体带隙中形成新的杂质能级, 拓展了半导体的光响应范围, 但是这种单掺杂半导体的体系中, 单电子在光催化体系中可能会形成半占据态复合中心, 可能不利于光催化还原反应的进行。

2.2.7 金属与非金属元素共掺杂半导体材料光催化

还原 CO_2 机理 石建稳等^[95]提出金属和非金属共掺杂可以给半导体引入更多的捕获中心和掺杂能级, 协同效应会比金属或者非金属单一掺杂半导体更显著, 调整掺杂元素的配比也更加方便, 其催化作用明显高于金属或非金属的单一元素掺杂所起到的作用。因此, 金属与非金属共掺杂半导体可同时提高其光电转换效率和可见光的利用率。

金属与非金属元素共掺杂半导体作为光催化材料催化还原 CO_2 反应的机理是: 非金属元素进入半导体晶格中取代半导体中的非金属元素, 形成新的共价键结构, 降低了半导体的带隙能, 拓宽了半导体的光响应范围, 提高了对可见光的利用率; 适量的金属掺杂又能减少了光生电子-空穴对的复合率, 二者发生协同作用, 既有助于电子与空穴的分离, 抑制了光生载流子的复合率, 又增强了光催化剂对可见光的吸收, 使光吸收带边红移, 从而进一步提高了该类光催化材料的光催化活性。

2.2.8 金属与非金属元素共掺杂半导体材料在还原 CO_2 领域的研究进展

Varghese 等^[96]报道了将 Cu、Pt 担载和 N 共掺杂 TiO_2 合成新型光催化材料, 以太阳光为光源光催化还原 CO_2 , 产物有 CH_4 、CO、 O_2 、 H_2 , 产率为 111.0 $\mu\text{L}/(\text{L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。研究表明 N 与金属共掺杂 TiO_2 与单掺杂相比, 共掺杂进一步减小了 TiO_2 粒子粒径, 比表面积进一步增大, 因此, 共掺杂改性 TiO_2 可以作为高效催化剂, 同时增加了催化剂表面的活性位点数目。Li 等^[97]制备了金属 Pt、Au、Ag 沉积和非金属 N 掺杂的 TiO_2 光催化剂, 在 350 W 氙灯照射下, 光催化还原 CO_2 合成 CH_4 。结果表明, Pt 担载的催化材料催化活性最好, Pt 担载最佳值为 0.2%(质量分数), N 掺杂最佳量为 0.8%(质量分数), 在紫外光照射下, 光照时长 2 h 后, 主要产物 CH_4 产量为 5.7 $\mu\text{mol/g}$, 是不担载的 12 倍。Li 等^[98]通过水热法制备了 I- TiO_2 , 采用湿法浸渍担载 Cu, 制备金属 Cu 和非金属 I 共掺杂的 TiO_2 催化材料, 在可见光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CO。研究表明, 当非金属 I 的掺杂量为 10%和金属 Cu 的担载量为 1%时, 测得光催化剂的催化活性最高, 光照时长为 3.5 h 后, 主要产物 CO 的产量为 6.7 $\mu\text{mol/g}$ 。Wang 等^[99]采用水热法制备了 Ho、N 共掺杂 TiO_2 的新型光催化剂, 随着 Ho、N 的引入, 使 TiO_2 吸光范围扩大到可见光区, 催化剂表面吸附的 OH 数量也有所增加, 促进了 OH 与光生空穴的反应, 从而有效地抑制了光生载流子的复合, 获得的光还原产物主要由

CO 和 CH₃OH 组成。Zhu 等^[100]通过原位电热法制备了 Cu/Cu⁺修饰的 Ti³⁺/TiO₂ 催化(Cu/Cu⁺@TiO₂), Cu/Cu⁺@TiO₂ 中外部 Cu 内部 Cu⁺之间的协同效应大大提高了电子密度。更重要的是, Cu/Cu⁺@TiO₂ 中的光生电子可以通过表面上的—OH 被 100%用于 CO₂ 还原, 从而提高了光催化剂的催化活性和选择性。

对于单一金属或非金属元素掺杂遇到了瓶颈问题, 使金属与非金属共掺杂受到越来越多的关注。通过对金属与非金属元素共掺杂半导体的研究, 得出以下结论: 1) 在非金属和金属元素共掺杂的作用下, 半导体引入杂质元素, 使半导体的带隙宽度变

窄, 增大了可见光利用率; 2) 金属与非金属的掺杂后, 在半导体 CB 下方和 VB 上方出现杂质能级, Fermi 能级向 CB 方向移动, 杂质能级几乎与 VB 融合在一起, 使电子更容易跃迁, 更好的改善半导体可见光响应范围; 3) 除了因金属和非金属掺杂导致半导体催化性能发生改变外, 催化性能还受掺杂金属和非金属的担载量、光源、光照时长和溶液环境等因素影响; 4) 由于掺杂的金属或非金属元素的化学态和掺杂位置是调节光催化剂的电子结构性质和重建对光催化性能有利的表面结构的关键因素。但是要想更合理的调控掺杂元素的化学态和掺杂的位置是具有很大的挑战的。

表 3 半导体掺杂金属/非金属的光催化还原 CO₂Table 3 Photocatalytic CO₂ reduction systems based on semiconductor doped metal/nonmetal

Photocatalyst	Illumination period/h	Reaction condition	Product	Yield	Reference
Cu–TiO ₂	30.0	UV irradiation, NaOH	CH ₃ OH	1 000 μmol/g	[40]
Cu–TiO ₂	6.0	10 W UV lamp (λ: 415–700 nm)	CH ₃ OH	442.2 μmol/(g·h)	[41]
0.15%(in mass fraction)Pt–TiO ₂	34.0	300 W high pressure Hg lamp (λ: 365 nm), H ₂ O	CH ₄	4.8 μmol/(g·h)	[42]
7%(in mass fraction) AgTiO ₂	20.0	8 W Hg lamp (λ: 254 nm)	CH ₄	0.6–0.8 μmol/g	[43]
			CH ₃ OH	1.8–2.0 μmol/g	
2%(in mass fraction)Pd–TiO ₂	24.0	500 W high pressure, Hg arc lamp with a 310 nm sharp cutoff filter, H ₂ O	CH ₄	0.45 μmol	[44]
Au–TiO ₂	15.0	Visible light (532 nm, 350 mW/cm ²)	CH ₄	22.4 μmol/m ²	[45]
5.2%(in mass fraction)	24.0	8 W Hg lamp (λ: 254 nm), NaOH	CH ₃ OH, CH ₄	11 μmol	[46]
Ag–TiO ₂					
Cu–TiO ₂	72.0	8 W UVA lamp	CH ₄	3.0 mg/(L·g)	[47]
Cu–TiO ₂	1.5	8 W UVA lamp	CH ₄	24.0 nmol/(g·h)	[48]
Pt–TiO ₂	5.0	400 W Xe arc lamp	CH ₄	1 361.0 μmol/(g·h)	[49]
Pd–TiO ₂ , Rh–TiO ₂	4.0	UV lamp(λ: 365 nm), H ₂ O	CH ₄	1% (in mass fraction) Pd–TiO ₂ 0.06 μmol/(g·h)	[50]
				0.01% (in mass fraction) Rh–TiO ₂ 0.04 μmol/(g·h)	
1% (in mass fraction) Pt–TiO ₂ {001}	4.0	300 W Hg lamp	CH ₄	2.7 μmol/(g·h)	[51]
Mg–TiO ₂	3.0	500 W Xe lamp, alcohol solution	CH ₄	1.0 μmol/(g·h)	[52]
			CO	0.1 μmol/(g·h)	
			H ₂	0.3 μmol/(g·h)	
1% (in mass fraction) Ag–TiO ₂	20.0	300 W xenon arc lamp, H ₂ O	CH ₄	28.8 mg/(L·h)	[53]
Pd–TiO ₂	12.0	200 W Hg–Xe lamp, water/CO ₂ mixture	H ₂	65.3 mg/L	[54]
			CO	35.3 mg/L	
			CH ₄	42.7 mg/L	
Pd–TiO ₂	1.2	500 W Xe lamp (λ>254 nm)	CO	11.05 μmol/(g·h)	[55]
1.0% (in mass fraction) Ni–TiO ₂	10.0	250 W Hg lamp, H ₂ O	CH ₃ OH	2.51 μmol/(g·h)	[56]
Pt/D–TiO _{2-x}	5.0	300 W Xe lamp, 120℃, water	CH ₄	0.341 2 μmol/(g·h)	[57]
Pt/Cu–TiO ₂	4.0	300 W xenon arc lamp, H ₂ O	CH ₄	0.7 μmol/(g·h)	[58]
Pt/ZnMn ₂ O ₄	9.0	Visible-light	CH ₃ OH	1 906 μmol/g	[59]
Mo–Cs _{0.33} WO ₃	4.0	300 W Xe lamp, NaHCO ₃	CO	7.5 μmol/(g·h)	[60]
			CH ₃ OH	3.0 μmol/(g·h)	

待续

续表 3

Ni-In ₂ O ₃	4.0	Xenon lamp	CH ₄	66.2 μmol/(g·h)	[61]
Pt-LaCoO ₃	5.0	Iodine-gallium lamp	HCOOH	1.3 mmol/g	[63]
Ag-SrTiO ₃	6.0	250 W high pressure Hg lamp(λ: 365 nm), methanol solution	HCOOCH ₃	3 272.0 μmol/(g·h)	[64]
Ag-SrTiO ₃	22.0	250 W high pressure Hg lamp(λ:365 nm)	HCOOCH ₃	3 006.0 μmol	[65]
Ag-SrTiO ₃		250 W high pressure Hg lamp, methanol	HCOOCH ₃	3 300.0 μmol/(g·h)	[66]
InOOH-SrTiO ₃		aqueous solution		8 128.0 μmol/(g·h)	
Cubic/orthorhombic Pt-NaNbO ₃	8.0	300 W Xe lamp	CH ₄	c-NaNbO ₃ , 0.5 μmol/h o-NaNbO ₃ , 0.2 μmol/h	[67]
0.5%(in mass fraction)Ru-Au@SrTiO ₃	5.0	Visible light (λ>400 nm), H ₂ O	CO H ₂ CH ₄	369.2 μmol/(g·h) 69.4 μmol/(g·h) 2.8 μmol/(g·h)	[68]
Pt/CuO/CuAl ₂ O ₄	4.0	Visible and UV	CH ₃ OH	3 127.9×10 ⁻³ (peak area)	[69]
Ag/CuO/CuAl ₂ O ₄				2 476.6×10 ⁻³ (peak area)	
Ru/CuO/CuAl ₂ O ₄				1 012.6×10 ⁻³ (peak area)	
La/Mo-Bi ₂ WO ₆	6.0	300 W xenon arc lamp	CH ₃ OH	20.6 mg/(h·g)	[70]
Zn-BiOBr	4.0	Visible light	CO	8.5 μmol/h	[71]
Au/CuFe ₂ O ₄	2.0	Xenon lamp, H ₂ O	CO	17.52 μmol/(g·h)	[72]
Cu/ZnO-SiO ₂ (Co-CZS)	40.0	X-ray source	CH ₃ OH	27.2 μmol/(g·min)	[73]
Cu/ZnO-SiO ₂ (Nor-CZS)				23.3 μmol/(g·min)	
Cu/ZnO-SiO ₂ (Re-CZS)				23.9 μmol/(g·min)	
4%(in mass fraction)Fe ³⁺ -TiO ₂	8.0	15 W UVA lamp (λ: 254 nm), Na ₂ SO ₃ and NaOH aqueous solution	CH ₃ OH	308.8 μmol/g	[76]
Sm ³⁺ -TiO ₂		Hg lamp (λ: 365 nm), NaOH	CH ₃ OH	157.0 μmol/g	[77]
Ni ²⁺ -TiO ₂	8.0	UV	CH ₃ OH	482.0 μmol/g	[78]
CdSe/ZIF-8	12.0	Visible light, CH ₃ CN	CO	42.3 μmol/g	[79]
Fe-TiO ₂	12.0	Visible light (λ>400 nm)	CH ₄	7.73 μmol/g	[80]
Fe-TiO ₂	12.0	300 W Xe lamp, ethylenediamine (EDA) aqueous solution	CH ₃ OH	2 125.0 μmol/g	[81]
S-TiO ₂	6.0	UV lamp (8 mW/cm ²), H ₂ O	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH		[87]
I-TiO ₂	3.5	UV-visible light (λ>250 nm), visible light (λ>400 nm)	CO	UV-visible light: 600 μL/L; visible light: 670 μL/L	[89]
C-TiO ₂	6.0	Simulated fluorescent light	HCOOH	2 634.0 μmol/g	[90]
N-TiO ₂	12.0	500 W tungsten halogen lamp, NaOH	HCOOH, HCHO, CH ₃ OH	14 530.0 μmol/g	[91]
Cl-Cu ₂ O	6.0	350 W Xe lamp, H ₂ O	CO CH ₄	1.7 μmol/cm ² 0.4 μmol/cm ²	[92]
Black phosphorus nanosheets-Bi ₂ MoO ₆	4.0	Visible light and solar light	CO	72.8 μmol/g	[93]
Cs ₃ Bi ₂ I ₆ Br ₃	15.0	350 W Xe lamp, H ₂ O	CO	70 μmol/g	[94]
Cu, Pt, N-TiO ₂	3.0	Sunlight, H ₂ O	CH ₄ , CO, O ₂ , H ₂	160.0 μL/(g·h)	[96]
Noble metal loaded and N-doped mesoporous TiO ₂	2.0	50 W Xe lamp (λ: 420 nm), H ₂ O	CH ₄	5.7 μmol/g	[97]
Cu-I co-modified TiO ₂ nanoparticles	3.5	450 W Xe lamp (λ>400 nm)	CO	6.7 μmol/g	[98]
Ho/N-TiO ₂	8.0	300 W visible light, NaOH	CH ₄	29.0 μmol/(g·h)	[99]
Cu/Cu ⁺ @TiO ₂		300 W xenon arc lamp, NaOH	CH ₄ CO	7.7 μmol/g 1.8 μmol/g	[100]

2.3 复合半导体光催化剂在还原 CO₂ 领域的应用

2.3.1 复合半导体材料光催化还原 CO₂ 机理 目前, 复合半导体也是提高光催化活性的主要方法之一。当不同半导体进行复合时, 由于带隙结构不同, 可使窄带隙半导体敏化宽带隙半导体。在二元半导

体复合体系中, 2 种半导体的能级差可使光生电子和空穴向相反方向迁移, 从而迁移到不同半导体上, 使光生电子-空穴对有效分离, 抑制了光生载流子复合, 还扩大了催化剂的光响应范围^[101-102]。

目前研究最多的是二元半导体复合体系, 复合

半导体材料光催化还原 CO_2 反应的机理如下(如图 3 所示): 在二元半导体复合体系中, 当光激发量子能充足时(图 3a), 2 个半导体同时进行带间跃迁, 由于两半导体的 CB 和 VB 能级间存在差异, 导致光生电子向带隙较宽半导体的 CB 聚集, 空穴向带隙较窄半导体的 VB 聚集, 从而增强了光生电子和空

穴的分离效率; 当光激发量子能较小时(图 3b), 只有带隙较窄半导体发生带间跃迁, 带隙较窄半导体中产生的光电子向带隙较宽半导体的 CB 聚集, 从而促使光生载流子有效分离, 对带隙较宽半导体来说, 由于带隙较窄半导体的复合, 进而激发波长延伸至较大范围^[103]。

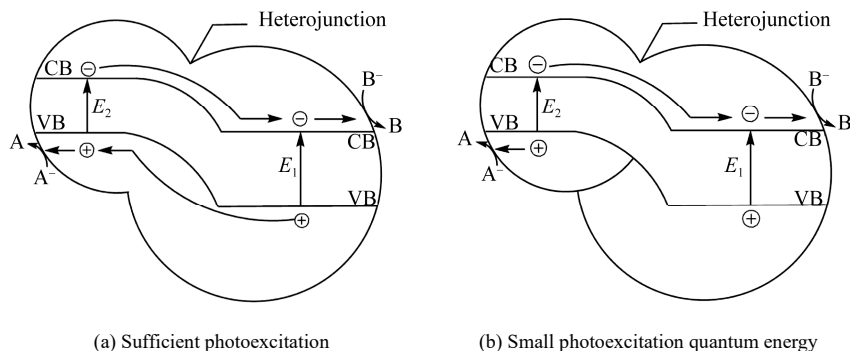


图 3 光激发时载流子在二元复合半导体光催化体系中的激发与转移^[103]

Fig. 3 Excitation and transfer of carriers in binary composite semiconductor photocatalytic system with photoexcitation^[103]

2.3.2 复合半导体在还原 CO_2 领域的研究进展

Slamet 等^[104]利用 p-n 型 CuO-TiO_2 异质结光催化还原 CO_2 , 还原产物 CH_3OH 产率达到了 $2655.0 \mu\text{mol/g}$ 。研究表明一定量的 CuO 负载在 TiO_2 表面构成的 p-n 型 CuO-TiO_2 异质结具有良好的光生电子-空穴分离效率, 但负载量过多反而会成为新的复合中心, 降低了光响应强度, 从而影响催化效果。赵志换等^[105]采用浸渍法制备了 p-n 型 TiO_2 负载钴酞菁 (CoPc/TiO_2) 异质结, 在可见光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 HCOOH 、 CH_4 和 CO 。Pan 等^[106]制备了光催化剂 NiO/InTaO_4 , 在 500 W 卤光灯照射下, 光催化还原 CO_2 合成 CH_3OH 。研究表明, 当 NiO 的掺杂量达到 1.0%(质量分数)时, 主要产物 CH_3OH 的产率为 $1.4 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。说明适量的 NiO 担载量可增强 InTaO_4 的催化性能。Zhao 等^[107]制备了 CoPc/TiO_2 异质结, 在可见光照射下, 进行光催化还原 CO_2 的反应。结果表明, 产物有 CH_3OH 、 HCHO 、 HCOOH 等, 当 CoPc 含量为 0.7%(质量分数)时, 测得的催化活性最强, 产物总产量达到 $1714.9 \mu\text{mol/g}$, 其中 HCHO 为主要产物, 产量为 $1487.6 \mu\text{mol/g}$ 。实验表明, 担载的 CoPc 量不宜过多, 否则会在 TiO_2 表面形成二聚体, 降低吸收光效率, 还会使 TiO_2 表面空隙过小, 不利于吸附 CO_2 , 对还原反应不利。Yan 等^[108]制备了介孔 ZnGa_2O_4 光催化剂, 在 300 W 氙弧灯照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CH_4 。结果表明, 负载 1%(质量分数) RuO_2 后, CH_4 生成量达到 $50.4 \mu\text{L}/(\text{L} \cdot \text{h})$, 比

未负载的高出 1 个数量级, 主要是由于负载后, 增加了 CO_2 吸附位点, 光催化效率提高。Qin 等^[109]采用 CuO-TiO_2 光催化剂在紫外光照下将 CO_2 和 CH_3OH 转化为 HCOOCH_3 。当 CuO 量为 1% (质量分数)时, 其催化活性最佳, 产率为 $1602.0 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。研究表明, 当 CuO 和 TiO_2 构成 p-n 传统异质结后, 不同的 Fermi 能级会导致电子从 TiO_2 转移到 CuO 上, 直到两者之间 Fermi 能级达到平衡, 结果会使 CuO Fermi 能级上升, TiO_2 Fermi 能级降低, 形成内建电场。在可见光照射条件下, CuO VB 上电子会激发到 CB 上, 在内建电场的驱动下, 光生电子会转移到 TiO_2 CB 上, 空穴留在 CuO VB 上, 因此光生电子-空穴对在异质结作用下得到了有效分离; Xi 等^[110]以 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 光催化还原 CO_2 生成 CH_4 的产率为 $275.0 \mu\text{mol/g}$, 与 P25 相比提高了 6 倍。研究表明 TiO_2 和 ZnO 构成的异质结, 使光生载流子在不同能级之间转移并分离。Li 等^[111]使用 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 异质结在可见光照射下还原 CO_2 制 CH_3OH 。结果表明, Bi_2S_3 光催化剂的可见光响应高于 CdS , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 异质结光催化剂的光催化活性最高, 当 Bi_2S_3 与 CdS 的质量比为 15%时, CH_3OH 产率最高为 $613.0 \mu\text{mol/g}$, 是 CdS 或 Bi_2S_3 的 2 倍, 研究表明, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 构成的异质结, 有利于光生载流子的分离和转移。Asi 等^[112]制备了光催化材料 AgBr/TiO_2 , 在 150 W 氙灯照射下, 进行光催化还原 CO_2 的研究。结果表明, 当 AgBr 含量为 23.2% (质量分数)时, 光催化活性最强, 还原产物

主要有 CH_4 、 CO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 产量分别为 128.6、32.1、13.3 $\mu\text{mol/g}$ 。Li 等^[113]制备了光催化材料 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiC}$, 在可见光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CH_3OH , 其产量达到 191 $\mu\text{mol/g}$ 。研究表明, Cu_2O 与 SiC 构成了 p-n 型传统异质结, 促进催化剂光生电子分离。Zhang 等^[114]采用无模板法在 800 $^\circ\text{C}$ 利用 ZnO 和 GeO_2 粉料的混合物合成氧氮化锌锗 (ZGON), 在可见光照射下, 在光催化还原 CO_2 上体现出更强的活性, 主要还原产物是 CH_4 。Truong 等^[115]用水热法将窄带隙半导体 FeTiO_3 与 TiO_2 纳米材料复合为 $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结, 在 500 W 氙灯照射下, 对光催化还原 CO_2 进行研究。结果表明, 催化活性与 FeTiO_3 的量有关, 在可见光照射下, 10% $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 、20% $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 和 50%(质量分数) $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的 CH_3OH 产量分别是 0.319、0.432、0.352 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Li 等^[116]采用直接沉淀法制备 CdS/TiO_2 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, 在可见光照射下光催化还原 CO_2 。结果表明, 主要产物是 CH_3OH , 光照 5 h 后, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 为光催化剂时, CH_3OH 的产量为 224.6 $\mu\text{mol/g}$, CdS/TiO_2 为光催化剂时, CH_3OH 产量为 159.5 $\mu\text{mol/g}$ 。根据能带排列发现, $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ 构成 type-II 异质结被光激发后, CdS 与 TiO_2 同时发生电子带间跃迁, 由于 CB 和 VB 能级差异, 光生电子聚集在 TiO_2 的 CB 上, 空穴积累在 CdS 的 VB 上, 光生载流子得以分离, 提高了电子效率。Wang 等^[117]利用微波水热法制备的 ZnPc/TiO_2 异质结, 在 NaOH 溶液中, 500 W 氙电弧灯照射下光催化还原 CO_2 。当 ZnPc 含量为 0.6% (质量分数) 时, 光催化剂的催化活性最佳, 产物 CH_3OH 的产量为 248.1 $\mu\text{mol/g}$ 。Wang 等^[118]制备了介孔光催化材料 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$, 在 300 W 氙灯照射下, 对光催化还原 CO_2 进行了研究。结果表明, 主要产物为 CH_4 和 CO , CH_4 的产量约为 11 mmol/g, CO 的产量约为 70 mmol/g。郭丽梅等^[119]制备了复合光催化剂 $\text{SrB}_2\text{O}_4-\text{SrCO}_3$, 在紫外光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CH_4 , 其光催化活性超过 SrB_2O_4 和 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 。研究表明 $\text{SrB}_2\text{O}_4/\text{SrCO}_3$ 复合催化剂的异质结构有利于光生载流子的分离, 从而抑制了光生电子-空穴对的复合, 提高了光生电子-空穴在反应界面的利用率。Song 等^[120]采用 $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ type-II 异质结, 在环己醇和 250 W 高压汞灯照射下光催化还原 CO_2 。主要产物为甲酸环己酯和环己酮, 当 TiO_2 与 CdS 的摩尔比为 8:1 时, 产率分别 20.2 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 20.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Jin 等^[121]报道了 Z-scheme 异质结 $\text{CdS}-\text{WO}_3$ 光催化

还原 CO_2 , 实验表明, 空穴向 WO_3 表面聚集, 电子向 CdS 表面聚集, 其中聚集在 CdS 表面上的电子促进了 CO_2 还原并合成 CH_4 。 CdS 含量对其活性有显著影响, 当 CdS 含量为 5% (摩尔分数) 时, 相应的 CH_4 产率达到 1.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 超过了 WO_3 或 CdS 的 CH_4 产率。Aguirre 等^[122]报道了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 光催化剂提高了 CO_2 转化为 CO 的产率。Song 等^[123]报道了通过水热法和沉淀法制备 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{BiOCl}$ 异质结, 在紫外光照射下催化还原 CO_2 , 得到环己醇和甲酸环己酯, 研究表明, 相同光催化材料制备方法不同, 其光催化活性不同。Zhang 等^[124]利用 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 光催化剂来提高 CO_2 光催化还原为 CH_3OH 的产率。Xu 等^[125]通过静电纺丝和水热法制备了 $\text{TiO}_2-\text{CuInS}_2$ S-Scheme 异质结, 并在光催化还原 CO_2 反应中体现了优异的催化活性, 主要还原产物为 CH_3OH 和 CH_4 。理论计算表明, 两相复合时部分电子从 CuInS_2 迁移到 TiO_2 上, 同时在相界面处形成内建电场, 在电场驱动下, 光生电子-空穴沿着“S”路径在两相间迁移, 既光生电子的还原能力又使光生载流子高效分离。Meng 等^[126]报道了使用简单的溶液沉淀法将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉积到 TiO_2 半导体上制得复合光催化剂 $\text{TiO}_2-\text{Ni}(\text{OH})_2$, 并对 CO_2 光催化还原反应进行研究。该催化剂可以显著提高其光催化还原 CO_2 的能力, 得到产物为 CH_4 、 CO 、 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。研究表明, $\text{TiO}_2-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构在催化过程中通过传统 p-n 结和 type-II 型能带结构的协同作用将光生载流子有效分离与传输。Kandy 等^[127]报道了课题组采用铝箔制备了具有六角蜂窝多孔结构的氧化铝(PAA), PAA 作为半导体 CdS 的载体, 也就是通过 PAA 模板上垂直生长 CdS 纳米棒, 在功率为 10 W 的发光二极管灯照射下光催化还原 CO_2 。结果表明, 主要产物有 CH_3OH , 其产率为 144.5 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, CO_2 转化效率为 1.97%, 光催化效率为 45.4%。Karamian 等^[128]采用水热法合成不同摩尔比的 $\text{BiFeO}_3-\text{ZnO}$ 复合材料, 在可见光照射下光催化还原 CO_2 。研究表明, 当摩尔比为 1:1 时, 该催化剂的光催化转化率最高, 可达到 21%, 说明复合半导体之间的摩尔比也是影响光催化性能的重要因素。Xu 等^[129]合成了 $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 异质结, 并进行光催化还原 CO_2 反应, 测得 CO_2 的还原率为 9.02 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 理论计算结果表明 CsPbBr_3 与 TiO_2 形成了 S-Scheme 异质结, 极大地促进了电子-空穴对的分离, 促进了 CO_2 的有效光还原。Yan 等^[130]报道了 $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Z-scheme 异质结, 在模

拟光源加外热作用下光催化还原 CO_2 ，产物 CO 的产率为 $23.42 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。研究表明，通过对比光催化和热增强的光催化反应，证明了光热协同可以作为提高 Z-Scheme 异质结材料催化性能的有效手段。伍书祺等^[131]采用 type-II 型异质结 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BiOCl}$ 复合材料用于光催化还原 CO_2 。通过光催化还原 CO_2 的研究表明，加入 5% (质量分数) Nb_2O_5 可以有效提高光催化材料的催化活性，其中还原产物 CO 、 CH_4 、 H_2 的产率分别为单独 BiOCl 的 1.3 倍、2.8 倍、1.9 倍，是单独 Nb_2O_5 的 2.7 倍、2.0 倍、1.1 倍。结果表明，异质结构材料对可见光吸光能力有所增强，荧光光谱(PL)表明异质结构复合材料的光生电子和空穴分离能力得到了提高。文曼等^[132]采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{CuO-SiO}_2@\text{TiO}_2$ 和 $\text{CuO-SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{CuO}$ 复合材料，在可见光照射下光催化还原 CO_2 。结果表明，4 h 后 CH_3OH 产率分别为 $1304.0 \mu\text{mol}/\text{g}$ 和 $1589.0 \mu\text{mol}/\text{g}$ ，转换频率分别为 0.038 h^{-1} 和 0.046 h^{-1} 。研究表明，气凝胶内的 CuO 与 TiO_2 表面 CuO 同时对 TiO_2 进行改性， CuO 吸收光子后激发到 CB 上的电子都可以向 TiO_2 转移，提高了光生载流子的密度，也有效抑制光生电子-空穴对复合。Liu 等^[133]合成缺陷 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异质结并将其应用于光催化还原 CO_2 体系。研究发现， $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异质结中 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 占 14% (摩尔分数) 时，催化剂表现出最高的光催化还原 CO_2 能力，主要产物为 CO ，产量为 $13.5 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。研究表明， $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的构建提高了光生电子-空穴的分离效率，产生的氧空位也促进了 CO_2 的活化。康志^[134]对复合材料 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化还原 CO_2 进行了研究，得到的主要产物是 CH_4 ，当 CuFe_2O_4 含量为 15.0% (质量分数) 时，产率达到 $4.81 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。研究表明， $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 通过 Z-scheme 异质结有效分离了光生电子-空穴对，从而提高还原性能。

通过对复合半导体的研究，得出结论：1) 二元复合半导体中，由于半导体之间存在能级差，致使光生电子-空穴对分离，同时扩大了单一半导体的光响应范围，从而展现了比单一半导体更好的光催化活性；2) 半导体与半导体复合一般情况是将宽带隙半导体与窄带隙半导体进行复合，复合后发生协同效应既克服了宽带隙半导体的太阳能利用率不足，又改善了窄带隙半导体易产生的光腐蚀现象；3) 不同带隙的半导体复合构成异质结复合材料，除了复合材料之间因结构不同产生的催化活性差异外，不

同的光源、光照时长、复合材料的比表面积、半导体间的摩尔比和还原剂都是影响光催化活性、产物选择性以及可见光利用率的关键因素；4) 如 p 型和 n 型半导体构成的传统异质结，由于 2 种半导体载流子浓度差异，会在 2 种半导体界面形成从 n 型指向 p 型半导体的内电场，在促进光生载流子分离的同时，也削弱了光生载流子的氧化还原能力。此外，一些复合半导体构成了 Z-scheme 或 S-scheme 异质结，其机理将在 2.5.3 章节讨论。

2.4 金属掺杂复合半导体在还原 CO_2 领域的应用

2.4.1 金属掺杂复合半导体光催化还原 CO_2 机理

金属掺杂复合半导体是半导体复合改性的一个新方向。复合半导体与金属掺杂一般会形成典型的 Z-scheme 异质结如图 4 所示，Z-scheme 异质结在两个不同半导体之间引入了金属纳米粒子作为复合中心，导致处于较高 VB 的空穴与处于较低 CB 的光生电子迁移到金属导体上进行复合，而还原能力强处于较高 CB 的光生电子和氧化能力强处于较低 VB 的空穴得以分离，在表面进行氧化还原反应^[135]。与半导体复合异质结相比，金属掺杂复合半导体构成的 Z-scheme 异质结产生的光生电子-空穴对具有更高的氧化还原点位，从而导致其催化活性更高。

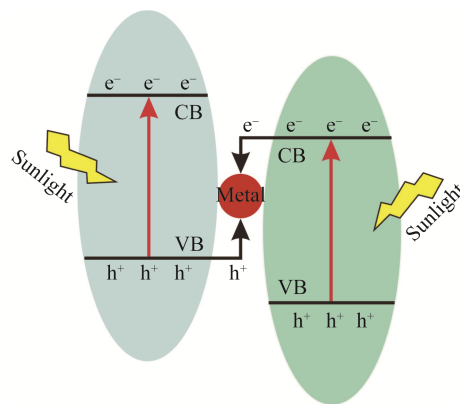


图 4 金属掺杂复合半导体的 Z-scheme 异质结^[135]

Fig. 4 Z-type heterojunction of metal doped composite semiconductors^[135]

2.4.2 金属掺杂复合半导体在还原 CO_2 领域的研究进展

Wang 等^[136]报道了制备光催化剂 CdSe-Pt/TiO_2 ，在可见光照射下，将 CO_2 光催化还原为 CH_4 和 CH_3OH ，对应的产率分别为 48.0 、 $3.3 \mu\text{L}/(\text{L}\cdot\text{g}\cdot\text{h})$ 。洪益娟等^[137]以 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 为原料，在该原料的基础上负载金属 Cu ，并制得一系列含量不同的光催化剂 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ ，在光催化反应器中进行了光催化还原 CO_2 反应，其还原产物为 CH_4 。研究表明，负载适量 CuO ，可以强化光生电子-空穴对分离，负载量过

多会形成新的复合中心, 影响催化效果。Han 等^[138]报道了半导体纳米粒子 ZnO 与 TiO_2 形成的异质结复合材料 $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$, 通过掺杂金属形成活性更强的 $\text{Pd-TiO}_2@\text{ZnO}$ 、 $\text{Pt-TiO}_2@\text{ZnO}$ 、 $\text{Ni-TiO}_2@\text{ZnO}$ 、 $\text{Au-TiO}_2@\text{ZnO}$ 光催化剂催化还原 CO_2 并生成碳氢燃料。实验表明, 金属掺杂半导体复合材料可以有效分离光催化剂的光生电子、空穴, 从而增强了光催化剂的催化活性。Tahir 等^[139]报道了采用水热法制备尖晶石 ZnFe_2O_4 微球与 Ag/TiO_2 纳米棒(NRs)形成的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag/TiO}_2$ 复合材料作为光催化剂, 在紫外和可见光照射下, 对光催化还原 CO_2 进行研究。实验研究表明, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag/TiO}_2$ 比 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的 NRs 高 1.49 倍, 是因为 ZnFe_2O_4 调整了 TiO_2 -NRs 能带结构, 为 CO_2 还原提供更多的负还原电位, 从而显著提高了光催化活性。杨绩^[140]报道了 $\text{Pd-Cu}_2\text{O/TiO}_2$ 复合材料光催化还原 CO_2 合成 CO 、 CH_4 和 C_2H_4 , 其产率分别是 153.00、89.73、52.18 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Li 等^[141]采用 $\text{Pd/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 三元杂化光催化剂催化还原 CO_2 成 CH_4 , 其产率达到 42.8 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 选择性极高, 达到 99.5%。实验表明, 在这种 $\text{Pd/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 三元杂化物中, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 异质结和 Pd 之间会发生连续的多步电荷转移, 确保加速电荷分离和转移, 并导致空间分离的电子富集表面(Pd)和空穴富集表面(Cu_2O)的形成。赵杰等^[142]使用 Z-scheme $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt/GaPO}_4$ 复合材料提高光催化还原 CO_2 催化性能。罗浩^[143]采用 $\text{Fe-TiO}_2\{001\}/\text{SrTiO}_3$ 异质结在纯水中光催化还原 CO_2 为 CH_3OH , 其产量高达 771.01 $\mu\text{mol/g}$ 。Gomathi 等^[144]在可见光照射下, 利用 Z-scheme 异质结 $\text{Cu}_2\text{O-Pt/SiC/IrO}_x$, 将 CO_2 光催化还原为 HCOOH , 其产率为 896.7 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。董晶晶^[145]采用 $\text{Pt@CrO}_x/\text{TiO}_2$ 复合材料将 CO_2 催化还原为 CH_4 , 其产率高达 21.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。李秋芸等^[146]采用吸附 Ni^{2+} 后的四氧化三铁(Fe_3O_4)@水化硅酸钙复合吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CSH-Ni}$ 光催化还原 CO_2 为 CO , 其产量是 13.24 μmol , 生成速率为 3 310 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 选择性为 99.3%。

通过对金属掺杂复合半导体的研究, 得出以下结论: 1) 金属掺杂复合半导体可以构成典型的 Z-scheme 异质结, 在 2 个半导体间引入了金属纳米粒子作为复合中心, 使 2 个半导体中处于较高 VB 的空穴和处于较低 CB 的电子迁移到金属上复合, 使处于较高 CB 的电子和处于较低 VB 的空穴很好

的分离; 2) 与半导体复合异质结相比, 掺杂后形成的 Z-scheme 异质结能使空穴具有更强的氧化性, 光生电子具有更强的还原性, 测得的催化活性要比掺杂金属前的二元半导体复合体系更高。3) 除了在复合半导体中掺杂金属导致催化性能发生改变外, 掺杂金属的担载率和半导体间的摩尔比都是影响光催化活性的重要因素; 4) Z-scheme 异质结的优点是氧化还原能力强的电子和空穴位于不同的半导体上, 使光生载流子有效分离, 但是构建 Z-scheme 异质结对半导体的选择是有一定的要求的, 如何构造有效的电荷传导界面, 实现理想的定向电子转移仍具有很大挑战。

2.5 碳材料-半导体异质结在光催化 CO_2 领域的应用

2.5.1 石墨烯-半导体异质结光催化还原 CO_2 机理

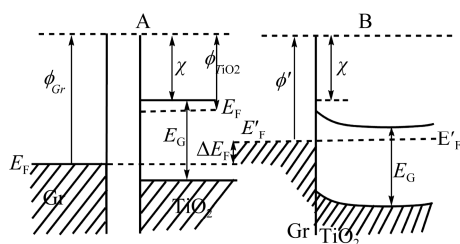
前人曾试图通过掺杂和修饰半导体来减小半导体的禁带宽度。这种方法虽然提高了光催化活性, 却忽略了空气中 CO_2 浓度较低, CO_2 在光催化剂表面的吸附能力较弱, 导致 CO_2 转化率一直偏低的现象。因此, 增强反应物在催化剂表面的吸附能力成为亟待解决的关键问题。近年来, 研究者们通过大量实验发现碳材料具有独特的物理化学性质, 且对 CO_2 有较强的吸附能力, 可作为半导体的载体与半导体构成新型光催化剂应用于光催化还原 CO_2 领域。

碳材料-半导体异质结光催化还原 CO_2 反应的机理是: 碳材料-半导体异质结是基于碳材料和半导体的 Fermi 能级和逸出功不同进行构建的, 其电子迁移方向是由逸出功较低的半导体流向逸出功较高的碳材料, 从而促进光生电子与空穴分离, 进而提升了光催化材料的催化性能。

碳材料包括石墨烯、石墨烯衍生物以及类石墨烯。石墨烯衍生物一般指石墨烯氧化后的构型, 不同氧化程度具有不同禁带宽度, 再与不同禁带宽度的半导体复合一般会构成 Z-scheme 或 S-scheme 异质结(Z-scheme 或 S-scheme 异质结相关机理在 2.5.3 章节讨论)。而石墨烯的禁带宽度为 0, 所以石墨烯和半导体主要构成 Schottky 异质结, 如图 5 所示。在 Schottky 势垒的作用下, 令电子较难由石墨烯返回至半导体, 从而实现光生电子与空穴的分离。基于上述机理分析, 肖特基异质结属于高效的电子陷阱, 可以促进光生电荷分离, 从而提升量子效率^[147]。

表 4 复合半导体的光催化还原 CO₂Table 4 Photocatalytic CO₂ reduction systems based on semiconductor doped semiconductor

Photocatalyst	Illumination period/h	Reaction condition	Product	Yield	Reference
CuO–TiO ₂	6.0	UV lamp	CH ₃ OH	442.5 μmol/(g·h)	[104]
Cobalt phthalocyanine–TiO ₂	10.0	500 W iodine tungsten lamp	HCOOH	708.5 μmol/g	[105]
			CO	200.6 μmol/g	
			CH ₄	166.2 μmol/g	
NiO/InTaO ₄	20.0	500 W halogen lamp	CH ₃ OH	1.4 μmol/(g·h)	[106]
CoPc/TiO ₂	10.0	Visible light, NaOH	HCHO, CH ₃ OH, HCOOH	1 714.9 μmol/g	[107]
Mesoporous ZnGa ₂ O ₄	16.0	300 W Xe arc lamp, deionized water	CH ₄	50.4 μL/(L·h)	[108]
CuO–TiO ₂		250 W high pressure mercury lamp, CH ₃ OH	HCOOCH ₃	1 602.0 μmol/(g·h)	[109]
TiO ₂ –ZnO	5.0	300 W xenon arc lamp	CH ₄	275.0 μmol/g	[110]
Bi ₂ S ₃ /CdS	5.0	500 W Xe lamp, λ: 200–700 nm	CH ₃ OH	613.0 μmol/g	[111]
AgBr/TiO ₂	5.0	150 W Xe lamp, KHCO ₃ solution	CH ₄	128.6 μmol/g	[112]
			CO	32.1 μmol/g	
			C ₂ H ₅ OH	13.3 μmol/g	
Cu ₂ O/SiC	5.0	500 W Xe lamp, λ: 200–700 nm, visible light	CH ₃ OH	191.0 μmol/g	[113]
ZnO–GeO ₂	10.0	Visible light	CH ₄	26.8 mg/(L·g)	[114]
20%(in mass fraction)FeTiO ₃ /TiO ₂	3.0	500 W Xe lamp, NaHCO ₃	CH ₃ OH	0.462 μmol/(g·h)	[115]
CdS/TiO ₂	5.0	500 W Xe lamp, visible light irradiation	CH ₃ OH	159.5 μmol/g	[116]
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂				224.6 μmol/g	
ZnO–TiO ₂	8.0	500 W Xe lamp, NaOH	CH ₃ OH	248.1 μmol/g	[117]
Mesoporous CeO ₂ –TiO ₂	5.3	300 W Xe lamp, H ₂ O	CO	70 mmol/g	[118]
			CH ₄	11 mmol/g	
SrB ₂ O ₄ –SrCO ₃	10.0	UV light, NaOH	CH ₄	56.3 μmol/L	[119]
CdS–TiO ₂	10.0	250 W high pressure Hg lamp, cyclohexanol	Cyclohexyl formate	20.2 μmol/(g·h)	[120]
			Cyclohexanone	20.0 μmol/(g·h)	
CdS–WO ₃	3.0	300 W Xe lamp	CH ₄	1.0 μmol/(g·h)	[121]
Cu ₂ O/TiO ₂	3.0	1 kW high-pressure Hg (Xe) arc lamp	CO	2.11 μmol/(g·h)	[122]
ZnFe ₂ O ₄ –BiOCl	8.0	250 W high pressure	C ₆ H ₁₀ O	200.0 μmol/g	[123]
			C ₇ H ₁₂ O ₂	215.5 μmol/g	
CuO–TiO ₂	5.0	250 W xenon arc lamp	CH ₃ OH	30.0 μmol/cm ²	[124]
TiO ₂ –CuInS ₂	1.0	350 W simulated solar Xe arc lamp	CH ₄	2.5 μmol/(g·h)	[125]
			CH ₃ OH	0.9 μmol/(g·h)	
5%(in mass fraction)Ni(OH) ₂ –TiO ₂	1.0	350 W Xenon lamp	CH ₄	2.2 μmol/(g·h)	[126]
			CO	0.7 μmol/(g·h)	
			CH ₃ OH	0.1 μmol/(g·h)	
			CH ₃ CH ₂ OH	0.2 μmol/(g·h)	
CdS–hexagonally ordered porous anodic alumina	3.0	10 W LED lamp, H ₂ O	CH ₃ OH	144.5 μmol/(g·h)	[127]
BiFeO ₃ –ZnO	5.0	125 W high pressure mercury lamp, CH ₄		Conversion of CO ₂ : 21%	[128]
TiO ₂ /CsPbBr ₃	2.0	UV–visible–light irradiation		Reduction rate of CO ₂ : 9.02 μmol/(g·h)	[129]
Bi ₄ TaO ₈ Cl/W ₁₈ O ₄₉	6.0	180 mW/cm ² solar light+120 °C, ultrapure water	CO	23.42 μmol/(g·h)	[130]
Z–Scheme					
Nb ₂ O ₅ –5%BiOCl	8.0	300 W xenon arc lamp	CO	6.0 μmol/(g·h)	[131]
			CH ₄	0.6 μmol/(g·h)	
			H ₂	3.0 μmol/(g·h)	
CuO–SiO ₂ @TiO ₂ /CuO	4.0	300 W xenon arc lamp	CH ₃ OH	397.3 μmol/(g·h)	[132]
CuO–SiO ₂ @TiO ₂				326.0 μmol/(g·h)	
Bi ₂ Al ₄ O ₉ /β–Bi ₂ O ₃	10.0	300 W Xe lamp, H ₂ O	CO	13.5 μmol/g	[133]
CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂	1.0	300 W Xe lamp, H ₂ O	CH ₄	4.81 μmol/(g·h)	[134]
CdSe–(Pt/TiO ₂)	4.0–6.0	Visible light (λ>420 nm)	CH ₄	48.0 μL/(L·g·h)	[136]
			CH ₃ OH	3.3 μL/(L·g·h)	
CuO _x /TiO ₂	72.0	UV high voltage lamp	CH ₄	24.9 μmol/g	[137]
			H ₂	180 μmol/g	
Pd–TiO ₂ @ZnO/fluorine doped tin-oxide(FTO)		300 W xenon arc lamp	CH ₃ OH, CH ₃ CH ₂ OH, HCOOH, CH ₃ COOH	93.0 μmol/(cm ² ·h)	[138]
Pt–TiO ₂ @ZnO/FTO					
Ni–TiO ₂ @ZnO/FTO					
ZnFe ₂ O ₄ /Ag/TiO ₂	4.0	200 W Hg lamp, H ₂ O	CO	606.25 μmol/(g·h)	[139]
			CH ₄	132.00 μmol/(g·h)	
			CH ₃ OH	31.00 μmol/(g·h)	
Pd–Cu ₂ O/TiO ₂	0.5	Xe lamp	CO	153.00 μmol/(g·h)	[140]
			CH ₄	89.73 μmol/(g·h)	
			C ₂ H ₄	52.18 μmol/(g·h)	
Pd/Cu ₂ O–TiO ₂			CH ₄	42.8 μmol/(g·h)	[141]
Ga ₂ O ₃ /Pt/GaPO ₄	5.0	300 W Xe lamp, H ₂ O	CO	2.55 μmol/(g·h)	[142]
Fe–TiO ₂ {001}/SrTiO ₃	5.0	300 W Xe lamp, H ₂ O	CH ₃ OH	771.01 μmol/g	[143]
Cu ₂ O–Pt/SiC/IrO _x			HCOOH	896.7 μmol/(g·h)	[144]
Pt@CrO _x /TiO ₂	3.0	300 W Xe lamp	CH ₄	21.0 μmol/(g·h)	[145]
Fe ₃ O ₄ @CSH–Ni	1.0	300 W Xe lamp	CO	3310 μmol/(g·h)	[146]

图 5 Gr-半导体复合 Schottky 异质结^[147]Fig. 5 Schottky heterojunction of Gr-semiconductors^[147]

2.5.2 石墨烯基半导体异质结在还原 CO_2 领域的研究进展

石墨烯(G)和它的衍生物:氧化石墨烯、还原氧化石墨烯(GO、RGO)都属于碳材料,都具有大的比表面积,可增强复合材料的吸附能力。载流子迁移率达到 $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[148],可作为电子受体,延缓电子-空穴对的复合,因此,碳材料常作为催化剂的载体^[149]与半导体结合成复合催化体系。石墨烯可以拓展半导体的光谱响应范围,降低光催化材料的禁带宽度^[150-151]。近几年,随着石墨烯材料的不断发展,由于石墨烯独特的性质逐渐将其应用在光催化还原 CO_2 领域中。Liang 等^[152]制备了溶剂剥离石墨烯-P25 复合光催化剂,分别在紫外光或可见光照射下,进行光催化还原 CO_2 反应,其中,0.27%(质量分数) SEG-P25 复合材料表现出最高还原活性,其主要产物为 CH_4 ,其产率分别为 8.5 、 $3.2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。研究表明,由于 SEG 具有较高的导电性,使光生电子迅速转移到固体表面,光生电子和空穴得以分离,另外,SEG 有较高的比表面积,有利于 CO_2 的吸附,从而提高了产物的光催化效率和选择性。Tu 等^[153]采用石墨烯空心球与 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 复合形成 G- $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 光催化剂,在紫外光辅助下,将 CO_2 光催化还原为 CO 和 CH_4 ,对应的产率分别为 $8.91 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $1.14 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。研究表明,将超薄 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米片与石墨烯纳米片紧密堆积,使光生电子快速从 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 转移到石墨烯,延长了载流子寿命,从而提高光催化活性。Tan 等^[154]制备的 RGO- TiO_2 异质结,在可见光照射下光催化还原 CO_2 。结果表明,RGO- TiO_2 异质结相较于单一的 RGO 和 TiO_2 表现出较高的光催化还原 CO_2 活性,产物为 CH_4 ,产率分别为 $0.135 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。由于 RGO 和 TiO_2 界面处形成了异质结,有效抑制了载流子复合,从而增强了光催化材料的催化活性。Wang 等^[155]发表了采用水热法制备光催化材料 G- WO_3 ,在可见光照射下,将 CO_2 转化为 CH_4 ,产率为 $0.8 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 其活性高于 TiO_2 和 WO_3 。研究表明,由于石墨烯提高了 WO_3 的 CB,在 CO_2 光催

化还原过程中表现出较高的活性。Bacissa 等^[156]采用溶胶-凝胶法制备石墨烯和电气石共掺杂的 TiO_2 介孔复合材料 G-T- TiO_2 ,在 NaHCO_3 和 HCl 溶液中可见光照射下还原 CO_2 的性能。结果表明,当石墨烯为 1.0%(质量分数)和电气石为 2.5%, CH_3OH 产量达到 $0.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。主要由于电气石颗粒对 G- TiO_2 的结构和带隙有明显的影响,从而增强了 TiO_2 的光催化活性。Wang 等^[157]制备了 Cu_2O -RGO 异质结,在 NaOH 水溶液中模拟太阳光照射,将 CO_2 光催化还原为 CH_3OH ,其产率为 $4.2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。结果表明,光催化活性的提高主要是由于 Cu_2O 向 RGO 的有效电荷转移、以及比表面积和反应位点的增加。Yu 等^[158]制备了 RGO-CdS 复合光催化材料,在可见光照射下,进行光催化还原 CO_2 反应。结果表明,当 rGO 含量为 0.5%(质量分数), CH_4 产率为 $2.5 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,比 CdS 的高 10 倍,也高于 Pt-CdS 纳米棒。李欣等^[159]模拟了石墨烯-铜金属原子簇复合材料将 CO_2 光催化还原成 HCOOH 的反应。该还原反应路径为,光生电子从复合体系转移到 CO_2 分子,激活 CO_2 并使其带有负电荷,测得 Cu-G 复合体系激活 CO_2 的效果最佳。Shown 等^[160]采用纳米铜-氧化石墨烯(Cu-GO)作为光催化剂,在可见光照射下还原 CO_2 ,在 10%(质量分数) Cu 负载氧化石墨烯时, CH_3OH 、 CH_3CHO 的产率分别高达 2.9 、 $3.9 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,其 CO_2 还原速率比原始 GO 高 60 倍,比商用 P25 高 240 倍。研究表明,催化体系中金属铜纳米颗粒的属性主要是通过抑制电子和空穴复合,并将氧化石墨烯带隙变窄,从而使氧化石墨烯的光催化活性有所提高。Zhang 等^[161]制备了 ZnO-RGO 异质结,光催化还原 CO_2 合成 CH_3OH 。结果表明,ZnO-RGO 异质结可以重复循环使用,ZnO-RGO 光催化还原 CO_2 得到 CH_3OH 的产率为 $87.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 是纯 ZnO 的 5 倍。Tan 等^[162]合成了一种新型氧化石墨烯基复合材料 GO-OTiO₂ 光催化还原 CO_2 。结果表明,当氧化石墨烯的负载量为 5% (质量分数)时,GO-OTiO₂ 复合材料具有最佳的光催化活性,反应时长 6 h 后, CH_4 的产率为 $0.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,其光稳定性显著提高,即使在光照 6 h 后仍保持 95.8% 的反应活性。Liu 等^[163]报道了 TiO_2 -RGO 异质结光催化 CO_2 ,产物 CH_4 、 CH_3OH 的产率可分别达到 2.1 、 $2.2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,研究表明,电子从 TiO_2 向石墨烯快速传递,从而抑制了光生电子-空穴的复合。Kumar 等^[164]采用沉积-沉淀法制备 rGO/ $\text{InVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Z-scheme 异质结还原 CO_2 。

结果表明, rGO 良好的导电性, 提高了光催化剂载流子的分离效率, 主要产物 CH_3OH 的最大产率可达 16.9 mmol/g 。Kumar 等^[165]制备了一系列占比不同的 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}/\text{BiFeO}_3/\text{RGO}$ (ABR) Z-scheme 异质结, 在可见光下催化还原 CO_2 , 其中 ABR-11[含 11% (质量分数) RGO]反应 8 h, 主要生成 CH_4 , 产量为 $180 \text{ } \mu\text{mol/g}$ 的(在碱活化下为 $260 \text{ } \mu\text{mol/g}$), 约为 BiFeO_3 的 60 倍。Xu 等^[166]将 TiO_2 颗粒分散在石墨烯上, 在葡萄糖的辅助下形成了具有较强相互作用的 $\text{TiO}_2\text{-G}$ 光催化材料, 在可见光照射下催化还原 CO_2 , 主要产物有 CO 和 CH_4 , 产率分别为 $5.2 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $26.7 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 分别是 TiO_2 光催化的 5.1 倍和 2.8 倍。Feng 等^[167]报道了 Z-scheme 异质结 $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ 光催化还原 CO_2 为 CH_4 、 H_2 和 O_2 。周心^[168]用石墨烯修饰 TiO_2 纳米管形成复合材料在紫外光和可见光照射下对 CO_2 进行光催化还原, 主要产物 CH_3OH 的产率为 $565.7 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Devi 等^[169]报道了 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-RGO}$ p-n 异质结在可见光照射下催化还原 CO_2 为 CH_4 , 结果表明, 当 RGO 含量为 2% (质量分数)时, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-2%}$ (质量分数) RGO 纳米复合材料的催化性能最佳, CH_4 产量达到 $953.7 \text{ } \mu\text{mol/g}$ 。

石墨烯型碳材料与半导体进行复合后形成的新

型光催化剂, 在一定光源照射下对 CO_2 还原反应进行研究: 1) 石墨烯以及衍生物的比表面积较大, 增强了复合材料对 CO_2 分子的吸附能力; 2) 石墨烯本身具有较高的电子传递能力, 可以作为电子受体。同时, 它与半导体构成的 Schottky 异质结, 使电子很难由石墨烯返回至半导体, 抑制了光生电子-空穴复合; 3) 石墨烯与半导体复合后, 能够降低复合催化剂的带隙宽度, 拓展光催化剂的光响应范围。

虽然石墨烯具有以上优点, 但石墨烯的分散性不好, 在水溶液中会受到限制, 制备成复合体系过程复杂, 且稳定性尚待提高。而石墨烯衍生物在具有石墨烯优点的同时还有含氧基团, 有很强的亲水性, 在溶液中能发挥很强的催化能力, 具有更好的研究前景。

2.5.3 氮碳基半导体异质结光催化还原 CO_2 机理

氮化碳是一种非金属半导体, 其光催化活性容易受到掺杂原子电子态的影响。在氮碳基材料中, 石墨氮化物($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是比较类似于石墨烯结构的较稳定的半导体聚合物^[170–172], 因廉价易得而独树一帜。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有 2.7 eV 的窄带隙结构, 既可以有效吸收可见光, 还可以增强电荷的分离从而促进 CO_2 的转化。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基半导体复合异质结可为 type I、type II、type III、Z-scheme 异质结以及 S-scheme 异质结 4 类。如图 6 所示^[173], type I 和 type III 异质结没能

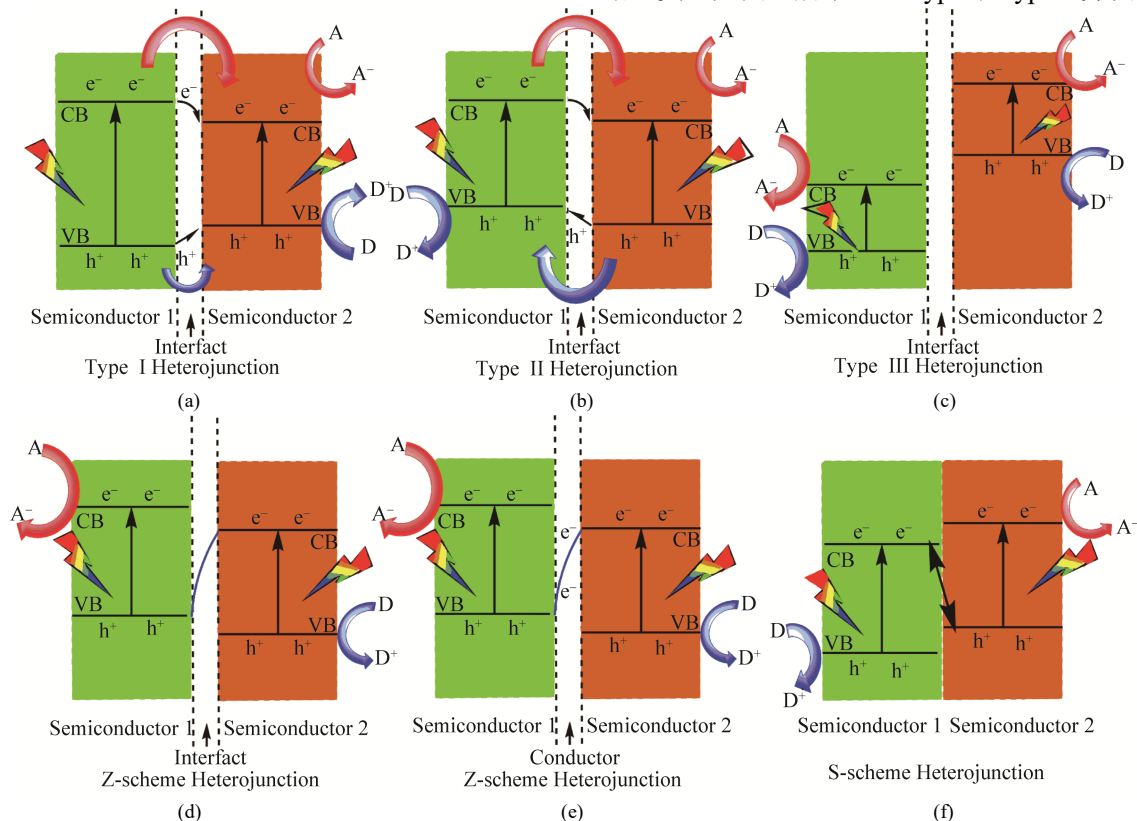


图 6 复合催化材料中不同类型异质结能带示意图^[173]

Fig. 6 Schematic energy band diagram of different types of semiconductor nanocomposite^[173]

明显起到光生电子-空穴分离的作用,因此最常用的类型是 typeII、Z-scheme 异质结和 S-scheme 异质结。在异质结 typeII 中, g-C₃N₄ 碳材料的 VB 和 CB 的化学势均高于或低于与之复合的半导体材料, 由于化学势的差异导致带边弯曲, 形成内部电场, 在光激发下, 内部产生电子和空穴, 电子由半导体 1 这种较高的 CB 跃迁至另一半导体 2 这种较低的 CB 上, 空穴则是由半导体 2 迁移至另一半导体 1 上, 致使光生电子和空穴得以分离。但是电子和空穴分别迁移到化学势较低的 CB 和 VB 上, 这会使该类光催化剂的氧化还原能力降低。而 Z-scheme 异质结可以克服这个问题, Z-scheme 半导体复合光催化剂中的光生电子会从半导体 2 CB 跃迁到了半导体 1 VB 上, 随后又被光激发到半导体 1 的 CB 上, 而空穴留在了半导体 2 的 VB 中。因此, 该类光催化复合材料可以使内部载流子分离效率提高, 还可以增强光催化复合材料的氧化还原能力。Z-scheme 半导体又分为 3 种: 一种是半导体-半导体的传统 Z-scheme 异质结, 如图 6d 所示。在这种传统 Z-scheme 异质结体系中, 穿梭的氧化还原离子具有辅助光生载流子分离的作用, 只有在溶液中才能实现足够的迁移速率。因此, 这种传统 Z-scheme 异质结体系的应用范围很窄, 局限于溶液阶段。第 2 种为全固态 Z-scheme 异质结体系, 是由半导体-导体-半导体结构构成的(如图 6e 所示), 这种 Z-scheme 异质结比传统的 Z-scheme 异质结多了层电子介质^[174-175], 使光生电子-空穴可以更好, 更快速的分离, 对催化剂的光腐蚀具有很好的抑制作用, 但是, 全固态 Z-scheme 异质结光催化剂的电荷转移依赖于导体, 因此其性能并不理想。第 3 种为直接 Z-scheme 异质结体系, 这种体系不使用任何中间体, 无论是氧化还原偶联物还是导体。然而, Xu 等^[176]对以上 Z-scheme 异质结光催化剂的电子转移机制提出质疑, 并提出新的 S-scheme 异质结的概念。因此, 直接 Z-scheme 异质结光催化机理逐渐被新型 S-scheme 异质结取代(图 6f)。S-scheme 异质结是由 2 个能带交错的氧化型半导体和还原型半导体光催化剂组成, 由于 Fermi 能级位置差异, 还原型半导体的电子向氧化型半导体上转移。电子的迁移使氧化型半导体的能带向下弯曲, 还原型半导体能带向上弯曲, 氧化型半导体带负电, 还原型半导体带正电, 从而形成了从还原型半导体到氧化型半导体的内建电场。光照后, 由于能带弯曲, 氧化型半导体 CB 上电子与还原型 VB 上空穴在 Coulomb 力作用下重组。通过重组消除没

用的电子和空穴, 同时在还原半导体 CB 上保留了还原能力强的电子, 在氧化型半导体的 VB 上保留了氧化能力强的空穴, 加速了载流子的分离和传输。这种特殊结构会赋予整个体系高的氧化和还原能力以及高的载流子分离效率^[177]。氮碳基的 Fermi 能级较高, 一般作为还原型半导体, 构建 S-scheme 异质结需要 2 个半导体都是 n 型半导体且有交错的能带结构, 氧化型半导体具有较低 Fermi 能级。

2.5.4 氮碳基半导体在还原 CO₂ 领域的研究进展

Cao 等^[178]制备了 In₂O₃/g-C₃N₄ 光催化材料, 在 500 W 氙灯照射下, 进行光催化还原 CO₂ 的反应。实验结果表明, 光催化剂为 10%(质量分数) In₂O₃/g-C₃N₄ 时, CH₄ 产量最高, 达至 76.7 μL/L, 是 g-C₃N₄ 作催化剂得到 CH₃ 的 3 倍, 是 In₂O₃ 的 4 倍。这是由于 g-C₃N₄ 和 In₂O₃ 复合构建 typeII 异质结, g-C₃N₄ CB 上的电子从跃迁到 In₂O₃ CB, In₂O₃ VB 上的空穴转移到 g-C₃N₄ VB 上, 有利于光生电子-空穴对的分离, 从而提高光催化效率。Shi 等^[179]报道了 Pt 负载 g-C₃N₄/NaNbO₃ 光催化剂, 在 300 W 氙弧灯照射下光催化还原 CO₂。结果表明, 产物 CH₄ 产量为 6.4 μmol/(g·h), Pt 负载 g-C₃N₄/NaNbO₃ 的催化活性明显高于 Pt 负载的 g-C₃N₄ 和 Pt 负载的 NaNbO₃ 催化剂。Yu 等^[180]采用一步简易煅烧法制备 g-C₃N₄/ZnO, 并用作 CO₂ 还原的光催化剂。在可见光范围内, g-C₃N₄/ZnO 光催化剂对 CO₂ 还原成 CH₃OH 的产率为 0.6 μmol/(g·h), 光催化活性比纯的 g-C₃N₄ 光催化剂高 2.3 倍, 产物选择性保持不变。这可能是由于 g-C₃N₄ 与 ZnO 复合构建了 typeII 异质结, g-C₃N₄ CB 上的电子从跃迁到 ZnO CB, ZnO VB 上的空穴转移到 g-C₃N₄ VB 上, 有利于电子和空穴的分离, 提高了光催化效率。黄艳等^[181]将半导体 BiVO₄ 和 g-C₃N₄ 纳米片利用超声分散法复合制备 g-C₃N₄/BiVO₄ 复合光催化材料, 在可见光的照射下, 将 CO₂ 光催化还原为 CH₄, 其产率达到 1.9 μmol/(g·h)。研究结果表明, BiVO₄ 和 g-C₃N₄ 复合构建了 typeII 异质结, BiVO₄ 和 g-C₃N₄ 均可以在可见光激发下, 电子(e⁻)从 VB 向 CB 跃迁, VB 留下空穴(h⁺), 由于 BiVO₄ 和 g-C₃N₄ 能带位置存在差距, 光生电子迁移到半导体 BiVO₄ 的 CB 上, 同时空穴迁移到 g-C₃N₄ VB, 从而高效地抑制了电子-空穴对的复合, 使电子能够将吸附于催化剂表面的 CO₂ 还原为 CH₄ (CO₂+8e⁻+8H⁺→CH₄+2H₂O), g-C₃N₄ 的 VB 上的空穴将 H₂O 氧化为 O₂ (H₂O→1/2O₂+2H⁺+2e⁻)。

电子和空穴的高效分离使得其光催化活性比单一相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 都高。Li 等^[182]采用 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料作为光催化剂, 在可见光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CO , 其产率达到 $5.19 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。催化活性的提升主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2WO_6 构成了 Z-scheme 异质结, 提高了催化剂对可见光的响应能力, 并促进光生电子空穴对分离。Adekoya 等^[183]发表了关于 Z-scheme 异质结 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ 复合材料在紫外光和可见光照射下光催化还原 CO_2 的报道。Liu 等^[184]采用硬模板以及水热法制备有序介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$)负载 CdIn_2S_4 纳米材料, 形成 Z-scheme 异质结 $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 在可见光照射下, 光催化还原 CO_2 。当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量为 20%(质量分数)时, 相应 CH_3OH 产率为 $42.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 是纯 CdIn_2S_4 的 1.8 倍。该催化剂活性增强的原因可能是由于形成 $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme 异质结结构增加了 CO_2 吸附能力和光生电子-空穴对有效的分离和转移。Han 等^[185]采用简单的静电吸引法将黑磷量子点(BPQD)分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的载体上, 制得 $\text{BP}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料, 将 CO_2 还原为 CO , 其产量为 $6.5 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ [最佳 BPQDs 的负载量为 1% (质量分数)], 在光催化还原 CO_2 中, 其产率与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [$2.65 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 相比, $\text{BP}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料表现出更高的载流子分离效率和光催化活性。Wang 等^[186]制备了纳米复合光催化材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Z-scheme 异质结, 在 300 W 氙灯照射下光催化还原 CO_2 。结果表明, 利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 良好的导电性, 提高了载流子的分离效率, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为 15% 时, CO 和 CH_4 的光催化活性分别为 15.8, $3.1 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Chang 等^[187]制备了复合材料 CuO-gCN typeII 异质结, 在可见光激发下, 将 CO_2 光催化还原为 CO , 其产量为 $0.04 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。Wang 等^[188]采用 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnTe}$ 复合材料光电还原 CO_2 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 其生成速率为 $17.1 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。说明形成的 typeII 异质结促进了催化剂光生电子-空穴对分离, 提高了体系的光转化效率。Guo 等^[189]利用水热法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Z-scheme 异质结(质量比为 6:4), 光催化还原 CO_2 制 CH_3OH , 产率为 $5.63 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 3 倍, 说明形成的 Z-scheme 异质结有利于光生电子-空穴的分离, 提高了催化剂的光转化效率。Sun 等^[190]采用 $\text{Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成的 typeII 异质结光催化还原 CO_2 为 CO 和少量 CH_4 。王鹏等^[191]通过水热法合成 $\text{C}_3\text{N}_4/$

CoSe_2 纳米粒子, 再将其锚定在石墨烯气凝胶(GA)表面, 制备蜂窝状 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CoSe}_2/\text{GA}$ 光催化剂, 光催化还原 CO_2 。研究表明, 在光催化剂 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CoSe}_2/\text{GA}$ 中, 三者 GA, CoSe_2 与 C_3N_4 进行耦合能够提高光能利用率以及拓展光响应范围, 并呈现出最大的电子转移速率。在同种光催化下, $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CoSe}_2/\text{GA}$ 对 CO_2 还原催化效率最大, CO 产量达到 $5.75 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 并且重复使用性能良好。Chen 等^[192]采用液体浸渍-热解法和后续的硫化处理, 将层状结构的超分子前驱体转变成 C_3N_4 , 形成硫掺杂的原位嵌入的 $\text{SnO}_2\text{-SnS}_2$ 纳米异质结 C_3N_4 多孔纳米片($\text{S-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2\text{-SnS}_2$), 在可见光照射下光催化还原 CO_2 。结果表明, 产物主要有 CO 和 CH_4 , CO 产率为 $21.68 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 CH_4 产率为 $22.09 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, CH_4 的选择性可达 80.3%, 产率高的主要原因是 $\text{SnO}_2\text{-SnS}_2$ 纳米异质结的 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 多孔纳米片具有丰富的活性位点、增强的可见光吸收能力和界面电荷转移效率。张麒等^[193]以 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合材料为基础, 通过原位还原沉积 Cu_2O 制备 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料, 在可见光照射下, 将 CO_2 光催化还原为 CH_3OH , 其产率达到 $17.2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。研究表明, 该复合光催化材料的结构有助于光生电子-空穴的有效分离, 从而提高光催化剂的催化性能。Gan 等^[194]采用 $\text{CuInZnS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 , 通过合理调控光催化剂中 CuInZnS 带隙, 有效提高了光生载流子的光吸收能力和分离效率, 产物 CO 的产量达到 $50.04 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。Wang 等^[195]采用 $\text{Bi}_3\text{NbO}_7/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化还原 CO_2 为 CH_4 , 其产率为 $37.59 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。光催化活性及选择性显著提高是由于 Bi_3NbO_7 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合构建了 S-scheme 异质结, 在可见光照射下, 界面内建电场、带边缘弯曲和 Coulomb 相互协同作用促进了复合材料相对无用的电子和空穴的复合, 剩下的电子及空穴具有较高的还原性和氧化性, 使复合材料具有较高的氧化还原能力。

通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基半导体复合材料的研究, 得出以下结论: 1) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与石墨烯不同, 它本身就能作为半导体使用, 通过与半导体复合可调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙值和带边位置, 以此来调节光催化材料的氧化还原电势和吸光率, 提高光化学活性; 2) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积大, 增强了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 CO_2 分子的吸附能力; 3) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /半导体复合可以构成 typeI~III、Z-scheme 异质结以及 S-scheme 异质结。将以上几

表 5 碳材料-半导体复合材料光催化还原 CO₂Table 5 Photocatalytic reduction of CO₂ by carbon-based nano-semiconductor heterojunction

Photocatalyst	Illumination period/h	Reaction condition	Product	Yield	Reference
0.27%(in mass fraction) solvent exfoliated graphene-P25		Ultraviolet (365 nm), visible radiation	CH ₄	8.5 μmol/(g·h) 3.2 μmol/(g·h)	[152]
Graphene(G)-Ti _{0.91} O ₂	6	300 W xenon arc lamp, H ₂ O	CH ₄	1.14 μmol/(g·h)	[153]
	4		CO	8.91 μmol/(g·h)	
Reduced graphene oxide (RGO)-TiO ₂	4	Visible radiation, H ₂ O vapor	CH ₄	0.135 μmol/(g·h)	[154]
G-WO ₃	8	300 W Xe lamp, H ₂ O	CH ₄	0.8 μmol/(g·h)	[155]
G(1%, in mass fraction)- tourmaline(2.5%, in mass fraction)/TiO ₂	9	500 W Xe lamp, NaHCO ₃ and HCl	CH ₃ OH	0.9 μmol/(g·h)	[156]
Cu ₂ O-RGO	10	500 W Xe lamp, NaOH solution	CH ₃ OH	4.2 μmol/(g·h)	[157]
CdS-0.5% (in mass fraction)RGO	3	300 W Xe lamp, ethanolamine-water solution	CH ₄	2.5 μmol/(g·h)	[158]
10%(in mass fraction) Cu-graphene oxide (GO)	2	Visible radiation	CH ₃ OH	2.9 μmol/(g·h)	[160]
			CH ₃ CHO	3.9 μmol/(g·h)	
ZnO-10%RGO	3	300 W Xe lamp, NaOH solution	CH ₃ OH	87.7 μmol/(g·h)	[161]
5%(in mass fraction) GO-OTiO ₂	6	15 W using energy saving daylight bulbs, H ₂ O	CH ₄	0.3 μmol/(g·h)	[162]
TiO ₂ -RGO	6	250 W mercury lamp	CH ₄	2.1 μmol/(g·h)	[163]
			CH ₃ OH	2.2 μmol/(g·h)	
RGO/InVO ₄ /Fe ₂ O ₃	24	20 W white cold LED, dimethylformamide/water	CH ₃ OH	16.9 mmol/h	[164]
Ag ₂ CrO ₄ /Ag/BiFeO ₃ @RGO	8	300 W Xe lamp, NaOH solution	CH ₄	260 μmol/g	[165]
TiO ₂ -G	5	300 W Xe lamp (4.38 kW·m ⁻²), NaHCO ₃ +H ₂ SO ₄	CO	5.2 μmol/(g·h)	[166]
			CH ₄	26.7 μmol/(g·h)	
Fe/TiO ₂ /RGO	5	300 W Xe lamp (λ>420 nm)	CH ₄	4.076 μmol/(g·h)	[167]
			O ₂	4.32 μmol/(g·h)	
RGO-graphene-modified titanium dioxide nanotubes		Xe lamp or ultraviolet, H ₂ O	CH ₃ OH	565.7 μmol/(g·h)	[168]
In ₂ O ₃ -2% (in mass fraction) RGO	3	250 W mercury vapor lamp	CH ₄	953.72 μmol/g	[169]
10%(in mass fraction)In ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	4	500 W 1 200 mW/cm ² Xe lamp, ultrapure water	CH ₄	76.7 μL/L	[178]
Pt/g-C ₃ N ₄ /NaNbO ₃	4	300 W Xe lamp with UVcutoff fliter, H ₂ O	CH ₄	6.4 μmol/(g·h)	[179]
g-C ₃ N ₄ /ZnO	3	300 W Xe arc lamp, H ₂ O vapor	CH ₃ OH	0.6 μmol/(g·h)	[180]
g-C ₃ N ₄ /BiVO ₄	8	300 W Xe lamp	CH ₄	1.9 μmol/(g·h)	[181]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆	8	300 W xenon arc lamp with a 420 nm cutoff flter used as a light source, Na ₂ SO ₄	CO	5.19 μmol/(g·h)	[182]
g-C ₃ N ₄ /(Cu/TiO ₂)	8	500 W Xe lamp, 1.0 mol/L NaOH solution	CH ₃ OH	2 574 μmol/g	[183]
			HCOOH	5 069 μmol/g	
CdIn ₂ S ₄ /mesoporous graphitic-C ₃ N ₄	4	300 W Xe lamp, Na ₂ SO ₄ aqueous solution	CH ₃ OH	42.7 μmol/(g·h)	[184]
Black phosphorus quantum dot@g-C ₃ N ₄	8	300 W Xe lamp, H ₂ O vapor	CO	6.5 μmol/(g·h)	[185]
g-C ₃ N ₄ /α-Fe ₂ O ₃	1	300 W Xe lamp, NaOH solution	CO, CH ₄	15.8, 3.1 μmol/(g·h)	[186]
Cu ₂ O-gCN	25	8 W LED light bulbs, moisture	CO	0.04 μmol/g	[187]
g-C ₃ N ₄ /ZnTe			CH ₃ CH ₂ OH	17.1 μmol/(cm ² ·h)	[188]
g-C ₃ N ₄ /α-Fe ₂ O ₃		300 W Xenon lamp (λ>420 nm),H ₂ O	CH ₃ OH	5.63 μmol/(g·h)	[189]
Cu ₂ O/g-C ₃ N ₄	5	300 W high-pressure Hg lamp	CO	8.182 μmol/(g·h)	[190]
C ₃ N ₄ /CoSe ₂ /Graphene aerogel	1	300 W Xe lamp	CO	5.8 μmol/(g·h)	[191]
S-C ₃ N ₄ /SnO ₂ -SnS ₂	4	300 W Xe lamp	CO	21.68 μmol/(g·h)	[192]
			CH ₄	22.09 μmol/(g·h)	
C ₃ N ₄ /BiVO ₄ /Cu ₂ O	4	300 W Xe lamp (λ>420 nm), H ₂ O	CH ₃ OH	17.2 μmol/(g·h)	[193]
CuInZnS/g-C ₃ N ₄	8		CO	50.04 μmol/g	[194]
Bi ₃ NbO ₇ /g-C ₃ N ₄	4	Under simulated solar irradiationreagents	CH ₄	37.59 μmol/(g·h)	[195]

种异质结进行对比分析: 1) type I 和 type III 型光催化剂没能明显起到光生电子-空穴分离的作用, 故应用性不强。2) 在异质结 type II 中, $g-C_3N_4$ 碳材料的 VB 和 CB 的化学势均高于或低于与之复合的半导体材料, 由于化学势的差异导致带边弯曲, 形成内部电场, 在光激发下, 内部产生电子和空穴容易分离。但是电子和空穴分别迁移到化学势较低的 CB 和 VB 上, 这会使该类光催化剂的氧化还原能力降低。3) Z-scheme 异质结光催化剂中的光生电子会从一个半导体 CB 跃迁到另一个半导体 VB 上, 随后又被光激发到半导体 CB 上, 而空穴留在了另一个半导体 VB 中。因此, Z-scheme 异质结可以使内部载流子有效分离的同时, 还可以增强光催化材料的氧化还原能力, 但是传统 Z-scheme 异质结发挥作用仅局限于溶液阶段, 故应用范围较窄。全固态 Z-scheme 异质结光催化剂的电荷转移依赖于导体, 因此其性能并不理想。最近的研究表明, 这 2 种 Z-scheme 异质结光催化剂的电子转移机理不够完善, 存在严重缺点, 而直接 Z-scheme 异质结光催化剂的概念来自于传统和全固态 Z-scheme 异质结光催化剂。因此, 直接 Z-scheme 异质结光催化剂逐渐被经 S-scheme 异质结光催化剂取代。4) S-scheme 异质结光催化剂在 2 个半导体间形成内建电场, 加速了载流子的分离和传输, 且赋予整个体系高的氧化和还原能力, 但仍存在一些缺点和局限性: 其应用范围主要局限于粉末光催化剂。不适用于光电化学和带外接电路的太阳能电池; 所选用的 2 种 S-scheme 光催化剂半导体主要为 n 型半导体, 且应具有合适的能带结构和明显的 Fermi 能级差异。5) 除复合后的光催化剂带隙不同导致其催化性能不同外, 催化剂中 $g-C_3N_4$ 的碳氮比、半导体所占百分含量、温度、光源、反应时长等都是影响其催化活性的重要因素。

碳材料-半导体在光催化还原 CO_2 反应中, 增强了可见光利用率, 提高了反应物与催化剂表面的吸附能力和产物的选择性, 有效避免了半导体自身团聚等问题。但是可见光催化效率还是相对较低, 还达不到工业生产的要求, 需要研究者们进一步加强碳材料-半导体催化剂的优化和设计。

3 结论与展望

光催化还原 CO_2 技术对于缓解“温室效应”, 促进能源可持续发展具有深远意义, 开发新型、高效、廉价、易得的光催化剂是实现 CO_2 资源化的重要途

径之一。目前除了单一半导体光催化剂外, 还开发了多种新型半导体复合光催化剂, 比如金属或者非金属掺杂半导体型、带隙不同的半导体复合型、金属或非金属掺杂复合半导体型以及碳材料-半导体型光催化剂。本文针对半导体复合材料对 CO_2 光催化还原的机理、光催化剂的结构、光催化剂的催化活性、产物产率和产物选择性等方面进行了大量研究。

通过对以上几种类型的光催化剂的详细研究, 总结出各类光催化剂的优缺点如下:

1) 单一半导体光催化材料一般都廉价易得并具有良好的光催化稳定性, 但还存在太阳能利用率偏低、光生电子-空穴不易分离以及 CO_2 转化率低等问题, 从而限制了 CO_2 资源化。

2) 金属/非金属掺杂半导体复合光催化材料性质如下: 将金属与半导体进行掺杂可以使掺杂后的光催化材料的能带结构形成附加的电子态, 调整半导体带隙, 改善了半导体可见光响应范围, 提高了光催化效率, 但是大多数过渡金属元素掺杂半导体的成本比较高; 金属掺杂半导体要控制金属的担载量, 过多的金属沉积会造成过渡金属成为光生载流子快速复合的中心, 影响光催化还原反应的进行。金属阳离子掺杂半导体在禁带中形成新的掺杂能级, 增加了捕获电子和空穴的中心, 减小了禁带宽度, 促进光生电子-空穴对分离。虽然金属阳离子掺杂增强了半导体光催化剂的可见光响应能力, 但是金属阳离子掺杂会失去紫外光区的催化能力。非金属掺杂半导体在原来半导体带隙间出现一个能吸收可见光的新带隙, 并且与原来半导体带隙重叠, 能保证光生载流子在生命周期内迁移到催化剂表面, 使掺杂后 VB 顶与 CB 底距离缩短, 禁带宽度减小, 拓宽了可见光的响应范围。金属与非金属共掺杂能够为单一半导体引入更多的捕获中心和掺杂能级, 协同效应会比金属或者非金属单一掺杂半导体更显著, 调整掺杂元素的配比也更加方便, 催化作用明显高于金属或者非金属单一元素掺杂所起到的作用。

3) 半导体复合光催化材料, 由于不同带隙半导体之间的能级差致使光生电子-空穴对有效分离, 提高光子效率, 扩展单一半导体的光谱响应范围, 从而展现出更好的催化活性。

4) 金属掺杂复合半导体光催化材料, 可以构成典型的 Z-scheme 异质结, 在 2 个半导体间引入了金属纳米粒子作为复合中心, 促进较高 CB 上的电子

和较低 VB 上的空穴很好的分离, 使空穴具有更强的氧化性, 光生电子具有更强的还原性, 使掺杂金属后催化剂的催化活性比掺杂前是更高。

5) 以上几种光催化剂通过掺杂金属、非金属和复合半导体来减小半导体禁带宽度和促进载流子分离的。虽然能提高光催化剂的催化活性, 但忽略了光催化剂对 CO₂ 分子的吸附作用, CO₂ 分子在催化剂表面的吸附较弱, 所以 CO₂ 的转化率一直处于较低水平。

6) 碳材料-半导体复合光催化剂中, 碳材料的比表面积大, 增强了对 CO₂ 分子的吸附能力。碳材料通过与半导体复合可以构成 type I-III、Z-scheme 异质结以及 S-scheme 等异质结。可调控碳材料的带隙值以及带边位置, 以此来调节光催化剂的氧化还原电势和吸光率, 提高光化学活性。虽然碳材料-半导体在光催化还原 CO₂ 反应中能增强可见光利用率, 提高反应物与催化剂表面的吸附能力和产物的选择性, 有效避免半导体自身团聚等问题, 但是可见光催化效率相对较低, 还达不到工业生产的要求, 需要研究者们进一步加强对碳材料-半导体催化剂的优化和设计。

对于以上研究成果, 本文从以下几个方面进行分析探索: 1) 研究光催化材料表面吸附与活化的具体过程, 有助于了解半导体复合体系界面微观结构和光催化性能之间的关系; 2) 研究半导体复合材料对特定波长光吸收的规律, 有助于提高太阳能的高效利用; 3) 研究半导体内部光生载流子向光催化材料界面迁移的规律, 有利于提高光催化剂的催化性能。此外, 还可以采用新的制备方法设计和开发新型半导体复合材料, 通过实验进行对比分析, 寻找出更加高效的光催化材料。总之, 在全世界研究者们不懈努力下, 半导体复合材料光催化还原 CO₂ 将达到工业生产要求, 实现 CO₂ 大规模转化, 解决“温室效应”, 促进能源可持续发展。

参考文献:

- [1] 杨明东, 梁相程. CO₂ 绿色利用技术[J]. 当代化工, 2019, 48(8): 1838-1841.
YANG Mingdong, LIANG Xiangcheng. Contemp Chem Ind (in Chinese), 2019, 48(8): 1838-1841.
- [2] 熊威, 冯建勇, 马为民, 等. 基于无机材料-微生物复合的半人工光合作用[J]. 无机化学学报, 2019, 35(9): 1521-1534.
XIONG Wei, FENG Jianyong, MA Weimin, et al. Chinese J Inorg Chem (in Chinese), 2019, 35(9): 1521-1534.
- [3] SUN Z, TALREJA N, TAO H, et al. Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: Fundamentals and challenges[J]. Angew Chem Nat Ed, 2018, 57(26): 7610-7627.
- [4] LI X, YU J. Water splitting by photocatalytic reduction[M]//COLMENARES J C, XU Y-J, eds. Heterogeneous Photocatalysis. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2016: 175-210.
- [5] MAO J, LI K, PENG T. Recent advances in the photocatalytic CO₂ reduction over semiconductors[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(10): 2481-2498.
- [6] 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.
- [7] 李娜. 石墨烯基半导体纳米复合材料的制备及其在光催化还原 CO₂ 中的应用[D]. 太原: 中北大学, 2015.
LI Na. Preparation of graphene based semiconductor nanocomposites for photocatalytic reduction of CO₂(dissatation, in Chinese). Taiyuan: North University of China, 2015.
- [8] BIRDJA Y, PÉREZ-GALLENT E, FIGUEIREDO M, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. Nat Energy, 2019, 4(9): 732-745.
- [9] HALMANN M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. Nature, 1978, 275 (5676): 115-116.
- [10] EGGINS B R, IRVINE J T R, MURPHY E P, et al. Formation of 2-carbon acids from carbon-dioxide by photoreduction on cadmiumsulfide[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1988(16): 1123-1124.
- [11] MATSUMOTO Y, OBATA M, HOMBO J. Photocatalytic reduction of carbon dioxide on p-type CaFe₂O₄ powder[J]. J Phys Chem, 1994, 98(11): 2950-2951.
- [12] ANPO M, YAMASHITA H, ICHIHASHI Y. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts[J]. J Electroanal Chem, 1995, 396(1): 21-26.
- [13] KOČÍ K, OBALOVÁ L, MATĚJOVÁ L, et al. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂[J]. Appl Catal B-Environ, 2009, 89(4): 494-502.
- [14] LIU Y Y, HUANG B B, DAI Y, et al. Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst[J]. Catal Commun, 2009, 11(3): 210-213.
- [15] SCHULTE K, DESARIO P, GRAY K. Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light[J]. Appl Catal B Environ, 2010, 97(3/4): 354-360.
- [16] 许普查, 薛丽梅, 孙杨, 等. CoAl₂O₄ 光催化还原 CO₂ 的研究[J]. 广州化工, 2010, 38(5): 150-152.
XU Pucha, XUE Limei, SUN Yang, et al. Guangzhou Chem Ind(in Chinese), 2010, 38(5): 150-152.
- [17] TERAMURA K, OKUOKA S I, TSUNEOKA H, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ using H₂ as reductant over ATaO₃ photocatalysts (A=Li, Na, K)[J]. Appl Catal B Environ, 2010, 96(3/4): 565-568.
- [18] SHI H F, WANG T Z, CHEN J, et al. Photoreduction of carbon dioxide over NaNbO₃ nanostructured photocatalysts[J]. Catal Lett, 2011, 141(4): 525-530.
- [19] SHI H F, ZOU Z G. Photophysical and photocatalytic properties of ANbO₃(A=Na, K) photocatalysts[J]. J Phys Chem Solids, 2012, 73(6): 788-792.
- [20] ZHOU Y, TIAN Z P, ZHAO Z Y, et al. High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi₂WO₆ square nanoplates benefiting from photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel under visible light[J]. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(9): 3594-3601.

- [21] CHENG H F, HUANG B B, LIU Y Y, et al. An anion exchange approach to Bi_2WO_6 hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO_2 to methanol[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(78): 9729–9731.
- [22] MAO J, PENG T Y, ZHANG X H, et al. Selective methanol production from photocatalytic reduction of CO_2 on BiVO_4 under visible light irradiation[J]. *Catal Commun*, 2012, 28: 38–41.
- [23] WANG P Q, BAI Y, LIU J Y, et al. One-pot synthesis of rutile TiO_2 nanoparticle modified anatase TiO_2 nanorods toward enhanced photocatalytic reduction of CO_2 into hydrocarbon fuels[J]. *Catal Commun*, 2012, 29: 185–188.
- [24] CHEN X Y, ZHOU Y, LIU Q, et al. Ultrathin, single-crystal WO_3 nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO_2 into hydrocarbon fuels under visible light[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4(7): 3372–3377.
- [25] 徐迎节, 许普查. 尖晶石 CoFe_2O_4 光催化还原 CO_2 的研究[J]. *化学工程与装备*, 2012, 2012(6): 10–12.
XU Yingjie, XU Pucha. *Chem Eng Equ*(in Chinese), 2012, 2012(6): 10–12.
- [26] 郭丽梅, 匡元江, 杨晓丹, 等. 偏硼酸铈催化剂光催化还原 CO_2 合成 CH_4 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 397–402.
GUO Limei, KUANG Yuanjiang, YANG Xiaodan, et al. *Acta Phys Chim Sin*(in Chinese), 2013, 29(2): 397–402.
- [27] FRESNO F, JANA P, REÑONES P, et al. CO_2 reduction over NaNbO_3 and NaTaO_3 perovskite photocatalysts[J]. *Photoch Photobio Sci*, 2017, 16(1): 17–23.
- [28] XIAO J, YANG WY, GAO S, et al. Fabrication of ultrafine ZnFe_2O_4 nanoparticles for efficient photocatalytic reduction CO_2 under visible light illumination[J]. *J Mater Sci Technol*, 2018, 34(12): 2331–2336.
- [29] XIA W, WU J, HU J C, et al. Highly efficient photocatalytic conversion of CO_2 to CO catalyzed by surface–ligand-removed and Cd-rich CdSe quantum dots[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(20): 4617–4622.
- [30] LI J, YE Y H, YE L Q, et al. Sunlight induced photo-thermal synergistic catalytic CO_2 conversion via localized surface plasmon resonance of MoO_3 [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(6): 2821–2830.
- [31] 龙丹. 四氧化三钴尖晶石的改性及其光催化还原 CO_2 性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
LONG Dan. Regulations of Co_3O_4 catalysts and their photocatalysis of CO_2 reduction(dissatation, in Chinese). Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [32] 赵赫, 曾令辉, 许小亮. 单原子层 FeS 半导体纳米片及其光催化还原二氧化碳应用[J]. *低温物理学报*, 2020, 42(3): 152–157.
ZHAO He, ZENG Linghui, XU Xiaoliang. *Chin J Low Tem Phys*(in Chinese), 2020, 42(3): 152–157.
- [33] 吴进, 刘京, 王峰, 等. 基于 CdS 和 CdSe 纳米半导体材料的可见光催化二氧化碳还原研究进展[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(5): 103–110.
WU Jin, LIU Jing, WANG Feng, et al. *Acta Phys Chim Sin*(in Chinese), 2021, 37(5): 103–110.
- [34] RIBEIRO C S, TAN J Z Y, MAROTO-VALER M, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 over Bi_2WO_6 in a continuous flow differential photoreactor: Investigation of operational parameters[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(2): 105097.
- [35] 程蕾, 张岱南, 向全军, 等. 三维分等级花状 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的结构调控及其光催化 CO_2 还原[J]. *催化学报*, 2021, 42(1): 131–140.
CHENG Lei, ZHANG Dainan, XIANG Qunjun, et al. *Chinese J Catal* (in Chinese), 2021, 42(1): 131–140.
- [36] 宋宁宁. 可见光响应纳米 TiO_2 的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
SONG Ningning. Study of photocatalytic activity of visible light response TiO_2 nanoparticles(dissatation, in Chinese). Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [37] CHANDRABOSS V L, KAMALAKKANNAN J, SENTHILVELAN S. Synthesis of activated charcoal supported bidoped TiO_2 nanocomposite under solar light irradiation for enhanced photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 387: 944–956.
- [38] 张锡东. TiO_2 纳米阵列复合光电极的制备及其光电化学性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2020.
ZHANG Xidong. Construction of TiO_2 nanoarray composite photoelectrode and its photoelectrochemical properties(dissatation, in Chinese). Haikou: Hainan University, 2020.
- [39] 王庆莉. 微纳米高效光催化还原 CO_2 的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
WANG Qingli. Study of efficient photocatalytic reduction of CO_2 on micronano TiO_2 materials(dissatation, in Chinese). Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [40] TSENG I H, WU J C S. Chemical states of metal-loaded titania in the photoreduction of CO_2 [J]. *Catal Today*, 2004, 97(2): 113–119.
- [41] SLAMET, NASUTION H W, PURNAMA E, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method[J]. *Catal Commun*, 2005, 6(5): 313–319.
- [42] ZHANG Q H, HAN W D, HONG Y J, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Pt-loaded TiO_2 catalyst[J]. *Catal Today*, 2009, 148(3): 335–340.
- [43] KOČI K, MATĚJŮ K, OBALOVÁ L, et al. Effect of silver doping on the TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Appl Catal B–Environ*, 2010, 96(3): 239–244.
- [44] YUI T, KAN A, SAITOH C, et al. Photochemical reduction of CO_2 using TiO_2 : Effects of organic adsorbates on TiO_2 and deposition of Pd onto TiO_2 [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 3(7): 2594–2600.
- [45] HOU W B, HUNG W H, PAVASKAR P, et al. Photocatalytic conversion of CO_2 to hydrocarbon fuels via Plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions[J]. *ACS Catal*, 2011, 1(8): 929–936.
- [46] KREJČÍKOVÁ S, MATĚJOVÁ L, KOČI K, et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications[J]. *Appl Catal B–Environ*, 2012, 111–112: 119–125.
- [47] TAN JZY, FERNÁNDEZ Y, LIU D, et al. Photoreduction of CO_2 using copper-decorated TiO_2 nanorod films with localized surface plasmon behavior[J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 531: 149–154.
- [48] LIU D, FERNÁNDEZ Y, OLA O, et al. On the impact of Cu dispersion on CO_2 photoreduction over Cu/TiO_2 [J]. *Catal Commun*, 2012, 25: 78–82.
- [49] WANG W N, AN W J, RAMALI-NGAM B, et al. Size and structure matter: enhanced CO_2 photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO_2 single crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(27): 11276–11281.
- [50] OLA O, LIU D, MACKINTOSH S. Performance comparison of CO_2 conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh– TiO_2 catalyst under ultraviolet irradiation[J]. *Appl Catal B–Environ*, 2012, 126(25): 172–179.
- [51] MAO J, YE L Q, LI K, et al. Ptloading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO_2 {001} and {010} facets for

- photoreduction of CO₂ to CH₄[J]. Appl Catal B-Environ, 2014, 144, 855–862.
- [52] MANZANARES M, FÀBREGA C, OSSÓ J O, et al. Engineering the TiO₂ outermost layers using magnesium for carbon dioxide photoreduction[J]. Appl Catal B-Environ, 2014, 150–151: 57–62.
- [53] LI K, PENG TY, YING ZH, et al. Ag-loading on brookite TiO₂ quasi nanocubes with exposed {210} and {001} facets: Activity and selectivity of CO₂ photoreduction to CO/CH₄[J]. Appl Catal B-Environ, 2016, 180, 130–138.
- [54] KOMETANI N, HIRATA S, CHIKADA M. Photocatalytic reduction of CO₂ by Pt-loaded TiO₂ in the mixture of sub- and supercritical water and CO₂[J]. J Supercrit Fluid, 2017, 120: 443–447.
- [55] XU CY, HUANG WH, LI Z, et al. Photothermal coupling factor achieving CO₂ reduction based on palladium-nanoparticle-loaded TiO₂[J]. ACS Catal, 2018, 8(7): 6582–6593.
- [56] 李欢. 金属单掺杂纳米 TiO₂ 光催化还原 CO₂ 的实验研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
- LI Huan. Experimental study on photocatalytic reduction of CO₂ by metal doped nano-sized TiO₂(dissatation, in Chinese). Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2019.
- [57] YU F, WANG C, MA H, et al. Revisiting Pt/TiO₂ photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO₂[J]. Nanoscale, 2020, 12(13): 7000–7010.
- [58] 李由姿, 熊卓, 赵永椿, 等. PtCu 合金沉积 TiO₂ 光催化选择性还原 CO₂ 的研究[J]. 燃烧科学与技术, 2020(6): 529–534.
- LI Youzi, XIONG Zuo, ZHAO Yongchun, et al. J Combust Sci Technol(in Chinese), 2020(6): 529–534.
- [59] MAHA A, AHMED S. Pt-decorated ZnMn₂O₄ nanorods for effective photocatalytic reduction of CO₂ into methanol under visible light[J]. Ceram Int, 2020, 47(7): 9763–9770.
- [60] YI L, WU X Y, WU X Y, et al. Tungsten bronze Cs_{0.33}WO₃ nanorods modified by molybdenum for improved photocatalytic CO₂ reduction directly from air[J]. Sci China Mater, 2020, 63(11): 2206–2214.
- [61] WAN Z Y, WANG J, WANG K. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O vapor into solar fuels over Ni modified porous In₂O₃ nanosheets[J]. Catal Today, 2021, (374): 44–52.
- [62] 程旭东. 等离子体还原 Ag 纳米颗粒及其表面等离子体增强效应在低维 TiO₂ 光电应用领域的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Chen Xudong. Reduction of silver nanoparticles by plasma and its photoelectricity application of low-dimension TiO₂ based on surface Plasmon enhancement effect(dissatation, in Chinese). Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [63] 唐勇, 贾立山, 方维平, 等. Pt 沉积对 LaCoO₃ 光催化还原二氧化碳活性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(4): 672–680.
- TANG Yong, JIA Lishan, FANG Weiping, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2008, 27(4): 672–680.
- [64] 尹晓红, 董虹志, 李会亮, 等. SrTiO₃ 的合成及其光催化还原 CO₂ 的性能[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(7): 1042–1045.
- YIN Xiaohong, DONG Hongzhi, LI Huiliang, et al. Chem Res Appl (in Chinese), 2012, 24(7): 1042–1045.
- [65] SUI D D, YIN X H, DONG H Z, et al. Photocatalytically reducing CO₂ to methyl formate in methanol over Ag loaded SrTiO₃ nanocrystal catalysts[J]. Catal Lett, 2012, 142: 1202–1210.
- [66] 李会亮. 钙钛矿型复合金属氧化物制备及光催化还原 CO₂ 为有机酯的性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2012.
- LI Huiliang. Preparation of pervoskite oxides and their performances in photocatalytic reduction of CO₂ to methyl formate(dissatation, in Chinese). Tianjin: Tianjin University of Technology, 2012.
- [67] LI P, OUYANG S X, XI G C, et al. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO₃[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(14): 7621–7628.
- [68] LI D W, OUYANG S X, XU H, et al. Synergistic effect of Au and Rh over SrTiO₃ on significantly promoting visible-light-driven syngas production from CO₂ and H₂O[J]. Chem Commun, 2016, 52(35): 5989–5992.
- [69] 张丽, 梁青满, 宁弘宇, 等. 贵金属(Pt, Ag, Ru)负载修饰 CuO/CuAl₂O₄ 复合光催化剂及其光催化性能[J]. 矿冶工程, 2018, 38(1): 115–122.
- ZHANG Li, LIANG Qingman, NING Hongyu, et al. Min Metall Engin(in Chinese), 2018, 38(1): 115–122.
- [70] 张义成, 周世蝶, 刘兴荣, 等. 双金属掺杂钨酸铋可见光催化还原 CO₂ 制甲醇[J]. 广东化工, 2020, 24(47): 217–218.
- ZHANG Yicheng, ZHOU Shidie, LIU Xingrong, et al. Guangdong Chem Ind(in Chinese), 2020, 24(47): 217–218.
- [71] 许丽梅, 黄华斌, 沈金海, 等. 锌掺杂 BiOBr 合成及可见光下对 CO₂ 光催化还原机理[J]. 无机化学学报, 2020, 36(12): 2395–2403.
- XU Limei, HUANG Huabin, SHEN Jinhai, et al. Chin J Inorg Chem(in Chinese), 2020, (12): 2395–2403.
- [72] 何小刚, 齐高臻. 铁酸盐的形貌调控及其催化还原 CO₂ 的性能研究[J]. 天津理工大学学报, 2020, 36(2): 59–64.
- HE Xiaogang, QI Gaocan. Tianjin Univ Technol(in Chinese), 2020, 36(2): 59–64.
- [73] 李聪明, 陈阔, 王晓月, 等. 探究 Cu/ZnO 相互作用对 CO₂ 加氢制甲醇反应性能的影响[J]. 物理化学学报, 2021, 37 (5): 209–220.
- LI Congming, CHEN Kuo, WANG Xiaoyue, et al. Acta Phys Chim Sin(in Chinese), 2021, 37 (5): 209–220.
- [74] 王晓辉. 二氧化钛基可见光催化剂的制备及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- WANG Xiaohui. Preparation and performance study of TiO₂-based visible light photocatalyst (dissatation, in Chinese). Changchun: Jilin University, 2017.
- [75] 王振华, 主沉浮, 蔡元兴, 等. 掺杂改性纳米 TiO₂ 光催化剂的作用机理及改性途径[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 61–63.
- WANG Zhenhua, ZHU Chenfu, CAI Yuanxing, et al. Mater Rep(in Chinese), 2006, 20(7): 61–63.
- [76] 樊君, 刘恩周, 曾波. Fe³⁺掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化还原 CO₂ 的性能[J]. 石油化工, 2009, 38(7): 789–794.
- FAN Jun, LIU Enzhou, ZENG Bo. Petrochem Technol (in Chinese), 2009, 38(7): 789–794.
- [77] 晁显玉, 张宁, 简丽娟. Sm³⁺/TiO₂ 催化剂对光催化还原 CO₂ 和 H₂O 合成 CH₃OH 的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 481–485.
- CAO Xianyu, ZHANG Ning, JIAN Lijuan. Environ Chem (in Chinese), 2010, 29(3): 481–485.
- [78] FAN J, LIU E Z, TIAN L, et al. Study on synergistic effect of N and Ni²⁺ on nanotitania in photocatalytic reduction of CO₂[J]. J Environ Eng, 2011, 137(3): 171–176.
- [79] PENG H J, ZHENG P Q, QIAO Z P, et al. CdSe/ZIF-8-x: Synthesis and photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. RSC Adv, 2020, 10(1): 551–555.
- [80] XU M, WU H, TANG Y W, et al. One-step in situ synthesis of porous Fe³⁺-doped TiO₂ octahedra toward visible-light photocatalytic conversion of CO₂ into solar fuel[J]. Micropor Mesopor Mat, 2020, 309: 110539.

- [81] CHEN X Y, YE X Z, HE J X, et al. Preparation of Fe^{3+} -doped TiO_2 aerogels for photocatalytic reduction of CO_2 to methanol[J]. *J Sol–Gel Sci Techn*, 2020, 95(2): 353–359.
- [82] 任鹏, 杨修春. 非金属材料表面等离子体共振的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1383–1393.
REN Peng, YANG Xiuchun. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(10): 1383–1393.
- [83] NAKAMURA R, TANAKA T, NAKATO Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO_2 film electrodes[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30): 10617–10620.
- [84] CHEN X, BURDA C. The electronic origin of the visiblelight absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(15): 1018–1019.
- [85] 邢宸. $\text{HPA/Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂的制备及其性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
XING Chen. Preparation of $\text{HPA/Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst and investigation on its photocatalysis properties(dissatation, in Chinese). Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [86] 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青, 等. 非金属掺杂改性 TiO_2 光催化剂的机理[J]. *化学进展*, 2007, 19(2/3): 225–233.
TANG Yuchao, HUANG Xianhuai, YU Hanqing, et al. *Prog Chem(in Chinese)*, 2007, 19(2/3): 225–233.
- [87] HUSSAIN S T, KHAN K, HUSSAIN R. Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photo catalytic reactivity for $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ conversion and phenol degradation[J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, 18(4): 383–391.
- [88] 蓝奔月, 史海峰. 光催化 CO_2 转化为碳氢燃料体系的综述[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(12): 2177–2196.
LAN Benyue, SHI Haifeng. *Acta Phys–Chim Sinica(in Chinese)*, 2014, 30(12): 2177–2196.
- [89] ZHANG Q Y, LI Y, ACKERMAN E A, et al. Visible light responsive iodine-doped TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2 to fuels[J]. *Appl Catal A–Gen*, 2011, 400(1/2): 195–202.
- [90] 薛丽梅, 张风华, 樊惠娟, 等. C- TiO_2 光催化还原 CO_2 的实验研究[J]. *矿冶工程*, 2011, 31(1): 84–87.
XUE Limei, ZHANG Fenghua, FAN Huijuan, et al. *Min Metall Eng(in Chinese)*, 2011, 31(1): 84–87.
- [91] ZHAO Z H, FAN J M, WANG J Y, et al. Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO_2 by N- TiO_2 nanotube catalyst[J]. *Catal Commun*, 2012, 21: 32–37.
- [92] YU L, BA X, QIU M, et al. Visible–light driven CO_2 reduction coupled with water oxidation on Cl-doped Cu_2O nanorods[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 576–582.
- [93] 吴靖. 黑磷–钼酸铋复合物的制备及其光催化 CO_2 还原的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
WU Jing. Preparation of black phosphorus– Bi_2MoO_6 compound and its research on photocatalytic reduction of CO_2 (dissatation, in Chinese). Nanning: Guangxi University, 2020.
- [94] 刘兆磊. 铋基非铅钙钛矿纳米晶光催化 CO_2 还原性质的探究[D]. 天津: 天津理工大学, 2021.
LIU Zhaolei. Study on the properties of photocatalytic CO_2 reduction of bismuth based lead free perovskite nanocrystal(dissatation, in Chinese). Tianjin: Tianjin University of Technology, 2021.
- [95] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的协同效应[J]. *化工进展*, 2009, 28(2): 251–258.
SHI Jianwen, CHEN Shaohua, WANG Shumei, et al. *Prog Chem(in Chinese)*, 2009, 28(2): 251–258.
- [96] VARGHESE O K, PAULOSE M M, LATEMPA T J, et al. High-rate solar photocatalytic conversion of CO_2 and water vapor to hydrocarbon fuels[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(2): 731–737.
- [97] LI X K, ZHANG Z J, LI W, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 over noble metl-loaded and nitrogen–doped mesoporous TiO_2 [J]. *Appl Catal A–Gen*, 2012, 429–430: 31–38.
- [98] LI X K, ZHANG Z J, LI W, et al. Copper and iodine co-modified TiO_2 nanoparticles for improved activity of CO_2 photoreduction with water vapor[J]. *Appl Catal A–Gen*, 2012, 123–124: 257–264.
- [99] WANG X Y, ZHANG Z G, HUANG Z F, et al. Synergistic effect of N–Ho on photocatalytic CO_2 reduction for N/Ho Co-doped TiO_2 nanorods[J]. *Mater Res Bull*, 2019, 118: 110502.
- [100] ZHU S, CHEN X F, LI Z C, et al. Cooperation between inside and outside of TiO_2 : Lattice Cu^+ accelerates carrier migration to the surface of metal copper for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Appl Catal B–Environ*, 2020, 264: 118515.
- [101] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 735–758.
- [102] 张宇, 王敏, 朱彤, 等. $\text{AgVO}_3/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂的制备及可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(1): 125–131.
ZHANG Yu, WANG Min, ZHU Tong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(1): 125–131.
- [103] 谢丹. 复合掺杂半导体可见光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
XIE Dan. Research on the preparation of doped composite semiconductor photocatalyst response to visible light and its photocatalytic performance(dissatation, in Chinese). Nanchang: Nanchang University, 2007.
- [104] SLAMET, NASUTION H W, PURNAMA E, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method[J]. *Catal Commun*, 2005, 6(5): 313–319.
- [105] 赵志换, 范济民, 王志忠. 温和条件下 CoPc/TiO_2 光催化还原 CO_2 [J]. *精细化工*, 2006, 23(1): 54.
ZHAO Zhihuan, FAN Jimin, WANG Zhizhong. *Fine Chem(in Chinese)*, 2006, 23(1): 54.
- [106] PAN P W, CHEN Y W. Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO_4 under visible light irradiation[J]. *Catal Commun*, 2007, 8: 1546–1549.
- [107] ZHAO Z H, FAN J M, XIE M M, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with *in-situ* synthesized CoPc/TiO_2 under visible light irradiation[J]. *J Clean Prod*, 2009, 17(11): 1025–1029.
- [108] YAN S C, OUYANG S X, GAO J, et al. A room-temperature reactive-template route to mesoporous ZnGa_2O_4 with improved photocatalytic activity in reduction of CO_2 [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 6400–6404.
- [109] QIN S Y, XIN F, LIU Y D, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 in methanol to methyl formate over CuO–TiO_2 composite catalysts[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 356(1): 257–261.
- [110] XI G, OUYANG S, YE J. General synthesis of hybrid TiO_2 mesoporous “french fries” toward improved photocatalytic conversion of CO_2 into hydrocarbon fuel: A case of TiO_2/ZnO [J]. *Chem–Eur J*, 2011, 17(33): 9057–9061.
- [111] LI X, CHEN J T, LI H L, et al. Photoreduction of CO_2 to methanol over $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ photocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Nat Gas Chem*, 2011, 20(4): 413–417.

- [112] ASI M A, HE C, SU M H, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons using AgBr/TiO₂ nanocomposites under visible light[J]. Catal Today, 2011, 175(1): 256–263.
- [113] LI H L, LEI Y G, HUANG Y, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol by Cu₂O/SiC nanocrystallite under visible light irradiation[J]. J Nat Gas Chem, 2011, 20(2): 145–150.
- [114] ZHANG N, OUYANG S X, KAKO T, et al. Mesoporous zinc germanium oxynitride for CO₂ photoreduction under visible light[J]. Chem Commun, 2012, 48(9): 1269–1271.
- [115] TRUONG Q D, LIU J Y, CHUNG C C, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ on FeTiO₃/TiO₂ photocatalyst[J]. Catal Commun, 2012, 19: 85–89.
- [116] LI X, LIU H L, LUO D L, 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.
- [117] WANG Q, WU W, MA K, et al. Novel synthesis of ZnPc/TiO₂ composite particles and carbon dioxide photocatalytic reduction efficiency study under simulated solar radiation conditions[J]. Colloid Surface A, 2012, 409: 118–125.
- [118] WANG Y G, LI B, ZHANG C L, et al. Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation[J]. Appl Catal B-Environ, 2013, 130–131: 277–284.
- [119] 郭丽梅, 匡元江, 杨晓丹, 等. 偏硼酸锶/碳酸锶复合催化剂光催化还原 CO₂ 生成 CH₄ 的研究[J]. 物理化学学报, 2013, 29(7): 1558–1565.
- GUO Limei, KUANG Yuanjiang, YANG Xiaodan, et al. Acta Phys Chim Sin(in Chinese), 2013, 29(7): 1558–1565.
- [120] SONG G X, XIN F, CHEN J S, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ in cyclohexanol on CdS-TiO₂ heterostructured photocatalyst[J]. Appl Catal A-Gen, 2014, 473: 90–95.
- [121] JIN J, YU J G, CUI C, et al. A hierarchical Z-scheme CdS-WO₃ photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity[J]. Small, 2015, 11(39): 5262–5271.
- [122] AGUIRRE M E, ZHOU R, EUGENE A J, et al. Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 2017(217): 485–493.
- [123] SONG G X, WU X G, XIN F. ZnFe₂O₄ deposited on BiOCl with exposed (001) and (010) facets for photocatalytic reduction of CO₂ in cyclohexanol[J]. Front Chem Sci Eng, 2017, 2017(11): 197–204.
- [124] ZHANG L Q, CAO H Z, PEN Q Y, et al. Embedded CuO nanoparticles@TiO₂-nanotube arrays for photo electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol[J]. Electrochim Acta, 2018, (283): 1507–1513.
- [125] XU F Y, ZHANG J J, ZHU B C, et al. CuInS₂ sensitized TiO₂ hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, (230): 194–202.
- [126] MENG A, WU S, CHENG B, et al. Hierarchical TiO₂/Ni(OH)₂ composite fibers with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. J Mater Chem A, 2018, (6): 4729–4736.
- [127] KANDY M M, GAIKAR V G. Photocatalytic reduction of CO₂ using CdS nanorods on porous anodic alumina support[J]. Mater Res Bull, 2018, 102: 440–449.
- [128] KARAMIAN E, SHARIFNIA S. Enhanced visible light photocatalytic activity of BiFeO₃-ZnO p-n heterojunction for CO₂ reduction[J]. Mater Sci Eng B, 2018, 238: 142–148.
- [129] XU F Y, MENG K, YU J G, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 4613.
- [130] YAN J Y, WANG C H, MA H, et al. Photothermal synergic enhancement of direct Z-scheme behavior of Bi₄TaO₈Cl/W₁₈O₄₉ heterostructure for CO₂ reduction[J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 268: 118401.
- [131] 伍书祺, 黄泽皓, 李晴川, 等. Nb₂O₅/BiOCl 型异质结的构建及增强光催化还原二氧化碳[J]. 材料导报, 2021(6): 6001–6007.
- WU Shuqi, HUANG Zeai, LI Qingchuan, et al. Mater Rep (in Chinese), 2021(6): 6001–6007.
- [132] 文曼, 任贝贝, 熊春荣, 等. CuO-SiO₂ 气凝胶@TiO₂ 纳米纤维无牺牲剂光催化还原 CO₂[J]. 精细化工, 2021, 38(5): 981–987.
- WEN Man, REN Beibei, XIONG Chunrong, et al. Fine Chem (in Chinese), 2021, 38(5): 981–987.
- [133] LIU Y, GUO J G, LI F T, et al. One-step synthesis of defected Bi₂Al₄O₉/β-Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. Green Energy Environ, 2021, 6(2): 244–252.
- [134] 康志. TiO₂ 基复合半导体的制备及光催化性能的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2021.
- KANG Zhi. Preparation of TiO₂-based compound semiconductor and study on its photocatalytic performance(dissatation, in Chinese). Lanzhou: Northwest Normal University, 2021.
- [135] 郭美辰. 基于板钦矿的纳米复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2014.
- GUO Meichen. The preparation and catalytic performance research for nanocatalysis composites based on brookite TiO₂(dissatation, in Chinese). Huhehaote: Inner Mongolia University, 2014.
- [136] WANG C J, THOMPSON R L, BALTRUS J, et al. Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/TiO₂ heterostructured catalysts[J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1(1): 48–53.
- [137] 洪益娟, 张钦辉, 于建国. CuO_x/TiO₂ 光催化水蒸气还原 CO₂[J]. 分子催化, 2011, 25(1): 84–89.
- HONG Yijuan, ZHANG Qinghui, YU Jianguo. J Mol Catal(in Chinese), 2011, 25(1): 84–89.
- [138] HAN B, WANG J, YAN C, et al. The photoelectrocatalytic CO₂ reduction on TiO₂@ZnO heterojunction by tuning the conduction band potential[J]. Electrochimica Acta, 2018, 285: 23–29.
- [139] TAHIR M. Well-designed Zn₂FeO₄/Ag/TiO₂ nanorods heterojunction with Ag as electron mediator for photocatalytic CO₂ reduction to fuels under UV/visible light[J]. J CO₂ Util, 2020, 37: 134–146.
- [140] 杨绩. TiO₂ 纳米片薄膜的改性及其光催化还原 CO₂ 性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- YANG Ji. Study on modification of TiO₂ nanosheet films and properties of photocatalytic CO₂ reduction(dissatation, in Chinese). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [141] LI D, ZHOU C J, XIE Z K, et al. Steering multistep charge transfer for highly selectively photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pd/Cu₂O/TiO₂ ternary hybrid[J]. Solar RRL, 2021, 5(4): 2000813.
- [142] 赵杰, 王婷, 梁芯芯, 等. Ga₂O₃/Pt/GaPO₄ “Z” 型光催化剂体系的构建及其性能[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(4): 66–73.
- ZHAO Jie, WANG Ting, LIANG Ruirui, et al. J Shaanxi U Sci Technol(in Chinese), 2021, 39(4): 66–73.
- [143] 罗浩. TiO₂ 基催化剂设计合成及其光催化性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2021.
- LUO Hao. Design, synthesis and photocatalytic performance of TiO₂-based catalyst(dissatation, in Chinese). Tianjin: Tianjin

University of Technology, 2021.

- [144] GOMATHI D L, KAVITHA R. A review on plasmonic metal–TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 360: 601–622.
- [145] 董晶晶. TiO₂/CrO_x 光催化剂的构筑、同步辐射表征及 CO₂ 还原性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- DONG Jingjing. Construction, synchrotron radiation characterization and CO₂ reduction studies of TiO₂/CrO_x photocatalyst(dissatation, in Chinese). Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [146] 李秋芸, 陈飞飞, 于岩, 等. 磁性硅酸钙重金属离子吸附剂用于光催化还原 CO₂[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2045–2052.
- LI Qiuyun, CHEN Feifei, Yu Yan, et al. *J Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2021, 49(10): 2045–2052.
- [147] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [148] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer grapheme[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902–907.
- [149] LIGHTCAP I V, KOSEL T H, KAMAT P V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(2): 577–583.
- [150] 杭智军, 韩生, 于娜, 等. 石墨烯基复合材料在光催化中的应用[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(7): 200–202.
- HANG Zhijun, HAN Sheng, YU Na, et al. *New Chem Mater*(in Chinese), 2015, 43(7): 200–202.
- [151] 杨寅材. 功能化石墨烯复合宽带隙半导体电子结构及光学性质的第一性原理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- YANG Yancai. First-principles investigation on electronic and optical properties of functionalized grapheme hybrid with wide band-gap semiconductor(dissatation, in Chinese), Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [152] LIANG Y T, VIJAYAN B K, GRAY K A, et al. Minimizing graphene defects enhances Titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7): 2865–2870.
- [153] TU W G, ZHOU Y, GAO J, et al. Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(6): 1101–1318.
- [154] TAN L L, ONG W J, CHAI S P, et al. Reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8(1): 465–474.
- [155] WANG P Q, BAI Y, LUO P Y, et al. Graphene–WO₃ nanobelt composite: Elevated conduction band toward photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels[J]. *Catal Commun*, 2013, 38(110): 82–85.
- [156] BAEISSA E S. Green synthesis of methanol by photocatalytic reduction of CO₂ under visible light using a graphene and tourmaline co-doped titania nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12431–12438.
- [157] WANG A, LI X S, ZHAO Y B, et al. Preparation and characterizations of Cu₂O/reduced graphene oxide nanocomposites with high photo-catalytic performances[J]. *Powder Technol*, 2014, 261: 42–48.
- [158] YU J G, JIN J, CHENG B, et al. A noble metal-free reduced graphene oxide–CdS nanorod composite for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(10): 3407–3416.
- [159] 李欣, 陈小康, 齐晶瑶. 金属–石墨烯复合物吸附活化 CO₂ 的第一性原理[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2014, 46(10): 58–64.
- LI Xin, CHEN Xiaokang, QI Jingyao. *J Harbin Inst Technol*(in Chinese), 2014, 46(10): 58–64.
- [160] SHOWN I, HSU H C, CHANG Y C, et al. Highly efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbon fuels by Cu nanoparticle decorated graphene oxide[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6097–6103.
- [161] ZHANG L X, LI N, JIU H F, et al. ZnO-reduced graphene oxide nano-composites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(5): 6256–6262.
- [162] TAN L L, ONG W J, CHAI S P, et al. Visible-light-active oxygen-rich TiO₂ decorated 2D graphene oxide with enhanced photocatalytic activity toward carbon dioxide reduction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 160–170.
- [163] LIU J H, NIU Y H, HE X, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ graphene nanocomposites[J]. *J Nanomater*, 2016(2): 1.
- [164] KUMAR A, PRAJAPATI P K, PAL U. Ternary rGO/InVO₄/Fe₂O₃ Z-scheme heterostructured photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(7): 8201–8211.
- [165] KUMAR A, SHARMA G, NAUSHAD M, et al. Highly visible active Ag₂CrO₄/Ag/BiFeO₃@RGO nano-junction for photoreduction of CO₂ and photocatalytic removal of ciprofloxacin and bromate ions: The triggering effect of Ag and RGO[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 148–165.
- [166] XU M, HU X T, WANG J Y, et al. Photothermal effect promoting CO₂ conversion over composite photocatalyst with high graphene content[J]. *J Catal*, 2019, 377: 652–661.
- [167] FENG W, WU J. Photocatalytic reduction of CO₂ under visible light over Fe/TiO₂/rGO nanocomposites by one-step hydrothermal synthesis[J]. *Earth Env Sci*, 2020, 513: 012012.
- [168] 周心. 石墨烯修饰 TiO₂ 纳米管阵列薄膜条件下光催化还原 CO₂ 性能的实验研究[J]. *当代化工*, 2020, 49(11): 2446–2451.
- ZHOU Xin. *Contemp Chem Ind*(in Chinese), 2020, 49(11): 2446–2451.
- [169] DEVI P, SINGH J P. Visible light induced selective photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ on In₂O₃-rGO nanocomposites[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 43: 101376.
- [170] CAO S W, YU J G. G-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(12): 2101–2107.
- [171] WANG Y, WANG X C, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(1): 68–89.
- [172] YU J G, WANG K, XIAO W, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt nano-composite photocatalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(23): 11492–11501.
- [173] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [174] HU K, CHEN C Y, ZHU Y, et al. Ternary Z-scheme heterojunction of Bi₂WO₆ with reduced graphene oxide (rGO) and meso-tetra

- (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 540: 115–125.
- [175] LI H F, YU H T, QUAN X, et al. Uncovering the key role of the fermi level of the electron mediator in a Z-Scheme photocatalyst by detecting the charge transfer process of WO₃-metal-g-C₃N₄ (Metal=Cu, Ag, Au)[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(3): 2111–2119.
- [176] XU Q L, ZHANG L Y, YU J G, et al. S-Scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [177] WAGEH S, AL-GHAMDI A A, JAFER R, et al. A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42: 667–669.
- [178] CAO S W, LIU X F, YUAN Y P, et al. Solar-to-fuels conversion over In₂O₃/g-C₃N₄ hybrid Photocatalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 940–946.
- [179] SHI H F, CHEN G Q, ZHANG C L, et al. Polymeric g-C₃N₄ coupled with NaNbO₃ nanowires toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into renewable fuel[J]. *ACS Catal*, 2014, 4(10): 3637–3643.
- [180] YU W L, XU D F, PENG T Y. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH *via* facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(39): 19936–19947.
- [181] 黄艳, 傅敏, 贺涛. g-C₃N₄/BiVO₄ 复合催化剂的制备及应用于光催化还原 CO₂ 的性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(6): 1145–1152.
HUANG Yan, FU Min, HE Tao. *Acta Phys Chim Sin* (in Chinese), 2015, 31(6): 1145–1152.
- [182] LI M L, ZHANG L X, FAN X Q, et al. Highly selective CO₂ photoreduction to CO over g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites under visible light[J]. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain*, 2015, 3(9): 5189–5196.
- [183] ADEKOYA D, TAHIR M, AMIN N. g-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light[J]. *J CO₂ Util*, 2017, 18: 261–274.
- [184] LIU H, ZHANG Z, MENG J C, et al. Novel visible-light-driven CdIn₂S₄/mesoporous g-C₃N₄ hybrids for efficient photocatalytic reduction of CO₂ to methanol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2017, 430: 9–19.
- [185] HAN C Q, LI J, MA Z Y, et al. Black phosphorus quantum dot/g-C₃N₄ composites for enhanced CO₂ photoreduction to CO[J]. *Sci China Mater*, 2018, 61: 1–8.
- [186] WANG J S, QIN C L, WANG H J, et al. Exceptional photocatalytic activities for CO₂ conversion on Al–O bridged g-C₃N₄/α-Fe₂O₃ Z-scheme nanocomposites and mechanism insight with isotopes[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, 221: 459–466.
- [187] CHANG P Y, TAENG I H. Photocatalytic conversion of gas phase carbon dioxide by graphitic carbon nitride decorated with cuprous oxide with various morphologies[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 26: 511–521.
- [188] WANG Q L, WANG X K, YU Z H, et al. Artificial photosynthesis of ethanol using type-II g-C₃N₄/ZnTe heterojunction in photoelectrochemical CO₂ reduction system[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 827–835.
- [189] GUO H W, CHEN M Q, ZHONG Q, et al. Synthesis of Z-scheme α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH[J]. *J CO₂ Util*, 2019, 33: 233–241.
- [190] SUN Z M, FANG W, ZHAO L, et al. g-C₃N₄ foam/Cu₂O QDs with excellent CO₂ adsorption and synergistic catalytic effect for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Environ Int*, 2019, 130: 104898–104907.
- [191] 王鹏, 阳敏, 李佑稷, 等. 蜂窝状 C₃N₄/CoSe₂/GA 复合光催化剂的制备及 CO₂ 还原性[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(6): 1924–1932.
WANG Peng, YANG Min, LI Youji, et al. *Chem J Chinese U* (in Chinese), 2021, 42(6): 1924–1932.
- [192] CHEN X, CHEN Y J, WANG Q, et al. Boosted charge transfer and photocatalytic CO₂ reduction over sulfur doped C₃N₄ porous nanosheets with embedded SnS₂-SnO₂ nanojunctions[J]. *Sci China Mater*, 2022, 65(2): 400–412.
- [193] 张麒, 殷金越, 姚爽, 等. C₃N₄/BiVO₄/Cu₂O 复合材料用于纯水中 CO₂ 光还原为甲醇[J]. *分子科学学报*, 2021, 37(4): 335–342.
ZHANG Qi, YIN Jinyue, YAO Shuang, et al. *J Mol Sci* (in Chinese), 2021, 37(4): 335–342.
- [194] GAN J C, WANG H H, HU H P, et al. Efficient synthesis of tunable band-gap CuInZnS decorated g-C₃N₄ hybrids for enhanced CO₂ photocatalytic reduction and near infrared triggered photodegradation performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 564: 150396.
- [195] WANG K, FENG X Z, SHANGGUAN Y Z, et al. Selective CO₂ photoreduction to CH₄ mediated by dimension-matched 2D/2D Bi₃NbO₇/g-C₃N₄ s-scheme heterojunction[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 246–254.