

二氧化碳还原光催化材料的研究进展

徐贝楠^{1*}, 谭曜², 姚洁³, 柳宛彤¹, 王俊杰¹, 金顶峰^{1#}, 金红晓¹

¹中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州

²宁波海关技术中心, 浙江 宁波

³杭州鉴真科技有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2023年5月23日; 录用日期: 2023年7月12日; 发布日期: 2023年7月18日

摘要

以太阳能驱动光催化作为一种高级氧化和无选择催化工艺能够将CO₂还原为有用化学品, 在环境保护、实现能源绿色可持续发展方面具有独特优势。本文首先解释了光催化还原二氧化碳的原理, 在此基础上介绍了常用光催化还原二氧化碳的材料, 最后总结展望了CO₂光催化还原领域的研究前景和发展趋势。

关键词

光催化, CO₂还原, 光催化材料

Research Progress of Carbon Dioxide Reduction Photocatalytic Materials

Beinan Xu^{1*}, Yao Tan², Jie Yao³, Wantong Liu¹, Junjie Wang¹, Dingfeng Jin^{1#}, Hongxiao Jin¹

¹College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang

²Ningbo Customs Technical Center, Ningbo Zhejiang,

³Hangzhou Jianzhen Technology Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: May 23rd, 2023; accepted: Jul. 12th, 2023; published: Jul. 18th, 2023

Abstract

As an advanced oxidation and selective catalytic process driven by solar energy, photocatalysis

*第一作者。

#通信作者。

文章引用: 徐贝楠, 谭曜, 姚洁, 柳宛彤, 王俊杰, 金顶峰, 金红晓. 二氧化碳还原光催化材料的研究进展[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(4): 296-303. DOI: 10.12677/hjct.2023.134033

can reduce CO₂ to useful organic chemicals, which has unique advantages in environmental protection and green and sustainable development of energy. The principle of photocatalytic reduction of carbon dioxide is explained in this review. Then photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide were summarized.

Keywords

Photocatalytic, CO₂ Reduction, Photocatalytic Material

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

大量二氧化碳(CO₂)的排放导致全球温度升高、海平面上升及物种多样性丧失等全球化问题,给人类可持续发展带来了严峻挑战。因此,CO₂的捕获、存储、转化受到人们的广泛关注。其中,与传统的、高耗能的捕获或地质封存等手段相比,实现CO₂的资源化是一种更具前景的途径,它能同时缓解温室效应和能源危机。研究中已开发出热催化、光催化、电催化、光-电协同催化和有机催化转化等多种途径将CO₂分子转化成高附加值的化学品。其中,以太阳光为驱动力的CO₂转化(即光催化CO₂还原)具有反应条件温和、环境友好、成本低廉等突出优点,是一种极具潜力的碳减排及资源化利用技术,为大气治理与能源替代提供了新方向。

CO₂光还原的研究已历经40余载,自1979年Inoue等[1]首次证明可将CO₂转化成甲醛(HCHO)和甲醇(CH₃OH)以来,氧化物和氮氧化物等材料便被广泛地运用于光催化CO₂中。但从目前的研究现状来看,CO₂光还原仍面临着转化率低和选择性差的难点。因此,发展新型高效光催化材料具有重要的意义。为了获得更高的CO₂光催化还原反应效率,催化剂不仅需要具有适宜的能带结构以拓展对于可见光的吸收,还需要对其表面结构与电子结构进行优化,进而提高材料对CO₂的吸附与活化能力,减少光生电子-空穴的再复合机率等。而提升方法主要分为:制备条件的变化、金属或非金属离子的掺杂、半导体复合和金属复合等。目前,人们设计了许多光催化剂并应用于CO₂光催化还原领域,主要包括TiO₂基光催化剂,非TiO₂基金属氧化物(ZnO, Cu₂O, WO₃),碳纳米材料(氮化碳,石墨烯),金属有机骨架复合材料等。本综述解释了光催化还原CO₂的基本机理,并对主要的几类光催化剂进行介绍。

2. 光催化还原CO₂的机理

CO₂光催化反应是以光能为驱动力的氧化还原过程,电子的激发和转移与光合作用相似。其原理是以半导体的特殊能带结构为基础(见图1)。当用能量等于或大于禁带能隙的光照射半导体时,其价带上的电子受激发跃迁至导带形成光生电子;同时,在价带处留下带正电的空穴,构成光生电子-空穴对。之后,部分光生电子和空穴发生再复合;部分光生电子向光催化剂表面的催化反应活性位迁移,与吸附在催化剂表面的CO₂发生还原反应,生成HCHO、HCOOH和CH₃OH等碳氢化合物,同时在空穴处发生氧化反应,释放O₂。

根据光催化还原二氧化碳反应原理的基本过程,良好的光催化剂必须具有较窄的禁带宽度、较高的光生电子-空穴对的分离和转移效率以及较好的催化活性与稳定性。

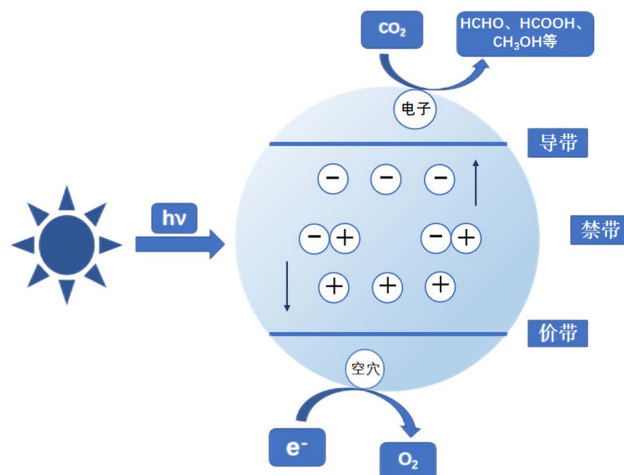


Figure 1. Schematic diagram of photocatalytic CO₂ reduction
图 1. 光催化 CO₂ 还原的原理示意图

3. 金属有机框架复合光催化材料

金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类由金属离子与有机配体自组装形成的具有网络结构的新型多孔材料。得益于 MOFs 的高比表面积, 高孔隙率, 孔道表面可修饰, 拓扑结构多样化等特点, MOFs 在气体的吸附与分离、催化等领域有着广泛研究。基于 MOFs 对 CO₂ 良好的吸附能力以及 MOFs 多孔结构暴露的多活性位点对 CO₂ 活化的能力, MOFs 在光催化 CO₂ 还原方面引起越来越多的研究兴趣。

纯 MOFs 光催化 CO₂ 还原的相关研究: 2012 年, Li 等[2]首次以纯 MOFs 为光催化剂研究了纯 NH₂-MIL-125(Ti)的可见光催化 CO₂ 还原的能力。选用 2-氨基对苯二甲酸(BDC-NH₂)合成得到的 NH₂-MIL-125(Ti)材料, 相对于 MIL-125(Ti)的光吸收边缘可从 350nm 延伸至 500nm, 这是因为 NH₂ 可以增强 MOF 对于 CO₂ 的吸附。他们还研究了在乙腈为溶剂、TEOA 为牺牲剂条件下 NH₂-MIL-125 (Ti)的光催化还原 CO₂ 能力, 10 h 可生成 8.14 μmol 的 HCOO⁻产物。Ye 等[3]向 MOF-525 的卟啉环中心引入 Co 单活性位点, MOF-525-Co 的光催化 CO₂ 还原生成 CO 的效率是纯 MOF 的 3.13 倍, 生成 CH₄ 效率是纯 MOF 的 5.93 倍。Co 活性位点的引入增加了材料的有效催化活性位点, 并且增强 CO₂ 在 Co 卟啉开放位点的吸附, 此外, 它还促进 MOF 内部能量的定向迁移, 从而阻碍了光生电子以及空穴的复合, 大幅度提高了 MOF 的电子-空穴分离效率, 并为 CO₂ 的还原提供了电子。除了卟啉有机配体, 葱的有机配体也是一种很好的可见光响应基体, Xing 和 Su 等[4]选用葱的有机配体作为桥连基团得到一种新型微孔 Zr 基 MOF: NNU-28, 该 MOF 不仅具有优异的化学稳定性和热稳定性, 还表现出对 CO₂ 的高效捕获及对可见光的宽范围响应。基于葱基有机配体和 Zr-O 簇的双重光催化路径, NNU-28 对 CO₂ 的光催化还原生成 HCOOH 的效率达到 183.3 μmol·h⁻¹·mmol_{MOF}⁻¹。Wang 等[5]研究了氨基功能铁基 MOFs 对 CO₂ 的光催化性能, 实验结果表明 Fe-O 簇以及-NH₂ 基团之间的协同作用能够促进电子的激发从而提高光催化活性。

半导体-MOF 复合物的光催化 CO₂ 还原的相关研究: Shi 组[6]制备了 UiO-66/氮化碳纳米片(CNNS)非均相光催化剂, 该催化剂在可见光下就能将 CO₂ 光催化还原为 CO, CNNS 的加入有利于光生电子-空穴对的分离, 进而提高 CO₂ 的生成速率; Cardoso [7]等人对 Ti/TiO₂ 纳米管进行改性, 将锌基 MOF 材料 ZIF-8 沉积到了碳纳米管上, 能够在紫外光照射下光电催化有机染料甲醇和乙醇, ZIF-8 既能够吸附和活化 CO₂, 又起到了传递激发电子的作用。

金属配合物参与的 MOF 光催化 CO₂ 还原的相关研究: Ryu 等[8]在 MOFs 中引入 Re^I (CO)₃(BPYDC)

(Cl)分子催化剂和 -NH_2 进而合成了 Re-MOF-NH_2 ，氨基能够促使 Re 金属络合物不对称羧基构型的形成，不对称羧基有着非均匀的电子分布，结合氨基甲酸酯中间体的稳定作用， Re-MOF-NH_2 光催化 CO_2 还原的效率提升了3倍。Qin等[9]将ZIF-67与染料光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3] \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶)配合，在可见光照射下展现出了良好的光催化 CO_2 还原效果，ZIF-67中的 Co 活性位点加速了电子传输，同时光敏剂的加入也增强了光激发能力，进一步促进光催化还原 CO_2 性能。目前，主要的研究工作集中于两个方面，一个是新型MOFs材料的研究，重点是其对于二氧化碳的吸附性能；而另外一个则在提高光电子的利用效率。

4. 氮化碳复合光催化材料

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种非金属半导体，带隙约2.7 eV，对可见光有一定吸收，抗酸、碱、光的腐蚀，稳定性好，结构和性能易调控，具有较好的光催化性能，因而成为光催化领域的研究热点。

最初Dong和Zhang[10]报道了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在气相体系中光催化还原的性能，他们对比研究了不同前驱物(三聚氰胺和盐酸处理过后的三聚氰胺)，经高温煅烧后得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{p-g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下对于气相体系光催化还原 CO_2 和光降解罗丹明B的性能。发现较差的电子激发和过多的缺陷是导致 $\text{p-g-C}_3\text{N}_4$ 表现出较差的气相光催化还原 CO_2 性能的主要原因。

李阳等[11]人采用简单的一锅热解法合成了一种新型的含 $\text{Ag-g-C}_3\text{N}_4$ 和生物质碳的三元复合材料($\text{Ag-g-C}_3\text{N}_4/\text{BN-C}$)。在没有牺牲剂和光敏剂的情况下， BN-C 独特的空心结构和 Ag 的SPR效应使得 $\text{Ag-g-C}_3\text{N}_4/\text{BN-C}$ 在可见光照射下的 CO_2 还原为 CO 光催化活性明显高于原始的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。张麒等人[12]通过原位还原法制备 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料催化剂，在纯水体系中驱动光催化 CO_2 到 CH_3OH 的转化，光催化 CO_2 还原为甲醇的产率高达 $17.2 \mu\text{mol/g/h}$ ，相对于纯的 C_3N_4 与 Cu_2O ，性能得到明显提高。Zhang[13]等人采用一锅热还原法制备 $\text{Pd-g-C}_3\text{N}_4$ /还原氧化石墨烯气凝胶($\text{Pd-g-C}_3\text{N}_4/\text{RGOA}$)光催化剂，其光催化还原 CO_2 产 CH_4 可达到 $6.4 \mu\text{mol/g/h}$ ，比纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提高12.8倍。

Wang等[14]采用双氰胺、 KBH_4 、 KNO_3 高温共聚一步合成了B、K共掺杂的含有N缺陷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。在B、K、N缺陷三者的协同作用下，其 CO_2 光催化还原产物 CO 和 CH_4 的产量分别是未改性的1.6倍和5.3倍；Bhosale[15]等人制备了一系列Z型结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FeWO}_4$ 复合材料，在室温下将 CO_2 还原为 CO 的速率达到 $6 \mu\text{mol/g/h}$ ；Kuriki[16]课题组成功合成了含钨配合物的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，将其用于光催化还原 CO_2 产 CO 和 HCOOH ，都有很好的光催化性能。Zhao等[17]探讨了将 Cu_2O 纳米线包埋在 C_3N_4 壳层中的多步合成策略，可实现 CO_2 光还原成 CH_3OH ，产率为 $2.83 \mu\text{mol/g/h}$ ；Fu等[18]对块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 热氧化剥离得到氧掺杂的纳米管，研究发现氧掺杂后， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙变窄， CO_2 亲和力变强，光生载流子的分离效率提高，从而提高了 CO_2 的光催化还原性能。

以上不论是纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 还是改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，都具有良好的还原 CO_2 的性能。其中对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性的方法主要有构建更多活性位点的形貌结构、金属/非金属元素掺杂、形成异质结等，从而提高光的吸收和利用效率，增加活性位点，加快电子空穴的分离效率，提高光催化活性。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被广泛地用于 CO_2 的还原当中，还需要我们进行更深的研究，提高其还原 CO_2 的性能。

5. 铋系氧化物复合光催化材料

Bi_2WO_6 、 BiOX 和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 等属于铋系多元化合物。 Bi_2WO_6 具有氧化铋 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和钙钛矿样 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层交替的层状结构，其带隙窄，具有可见光吸收能力。

对于Bi基含氧酸盐材料改性的相关研究：Sun等人[19]通过水热法制备了包含花球状的 Bi_2WO_6 纳米片，在连续流动反应系统中，其可见光光催化还原 CO_2 至 CO 的生成速率达到 333 nmol/gcat/h 。Zou[20]

等人首次报道了超薄的 Bi_2WO_6 纳米板,其高活性{001}面可使 CO_2 还原定向转化甲烷($1.1 \mu\text{mol/g/h}$)。Jiang [21]等利用一步溶剂热法制备由 Bi_2WO_6 量子点组装三维中空结构,量子效率导致 Bi_2WO_6 的禁带宽度增大,中空结构提供了较大的比表面积,使催化剂可以吸附更多的 CO_2 ,从而具有更高的光催化 CO_2 还原甲醇的能力。由此可见,超薄结构、增大材料比表面积等策略均可增强体系电子效率,进而有效提高材料的光催化活性和 CO_2 还原反应速率。

对于 BiOX 材料改性的相关研究: Huang 等[22]采用离子交换技术以 BiOBr 为模板合成 3D Bi_2WO_6 ,实现可见光驱动 CO_2 加氢转化甲醇。Ye 等[23]通过液相剥离获得单层 BiOBr (约 0.85 nm),强烈的量子尺寸效应使其导带上移、价带下移,从而展现出更强的还原、氧化能力,能够快速将 CO_2 转化成 CO 和 CH_4 ,生成速率为块状 BiOBr 的 3 倍左右。超薄的 BiOBr 的{001}晶面中氧原子含量高,在长达 8 h 的高能紫外灯照射下,氧原子从表面逃逸留下大量的空位,光谱吸收范围因而大大拓宽[24],可使其催化活性提高约 20 倍,可见光驱动下 CO 生成速率达到 $87.4 \mu\text{mol/g/h}$ 。

对于其他 Bi 基材料改性的相关研究: Yang 等[25]合成的分级 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米微球表现出优异的光催化还原 CO_2 活性,其高活性的晶面暴露、较大的比表面积促进 CO_2 分子吸附-活化能力,同时也有效提高了光诱导电荷载流子分离效率。Huang 等[26]人调控 BiOIO_3 的{010}/{100}面连接,发现降低 BiOIO_3 纳米片的厚度可以缩短载流子扩散途径,表现出较高的 CO_2 转化速率。He 等[27]研究表明长宽比最大的 Bi_2S_3 纳米碳纤维具有最高的导带负电势电位、最大比表面积和最低光生电荷载流子重组率,显示出最高的光催化转化活性。

除了对铋系氧化物材料进行改性的措施以外, Liu 等人[28]还研究了不同光照条件对于 BiVO_4 的 CO_2 还原反应的影响: 300 W 氙灯还原产物仅仅得到乙醇, 36 W 日光灯作为光源时,还原产物除了乙醇还有甲醇,其中单斜相 BiVO_4 比四方相的吸光范围宽。

6. 二氧化钛复合光催化材料

光催化反应中所用 TiO_2 催化剂主要有锐钛矿和金红石两种晶型,锐钛矿型比金红石型催化活性好,这可能因为锐钛矿型 TiO_2 光激发产生的电子和空穴复合率较低。此外, Yamashita 等[29]分别对锐钛矿二氧化钛和金红石二氧化钛晶体进行分析,最终发现 TiO_2 晶体(100)面催化时的主要产物为甲烷与甲醇;而当 TiO_2 晶体为(110)面时,主要产物则只存在产率较低的甲醇。这种晶面几何结构的不同和 Ti 原子与 O 原子个数比例的不同导致反应分子与表面接触情况不同、晶面催化性能不同。单一 TiO_2 催化剂虽具有光催化性能,但由于其禁带宽度较宽、光生电子空穴复合概率高[30]等缺点,在光催化方面仍有很多不足,需要进行修饰改性以提高其光催化活性。

利用金属负载对二氧化钛改性的相关研究: Ishitan 等人[31]研究发现,当采用不同金属修饰二氧化钛作催化剂的时候,相应的 CO_2 还原产物也不相同,用 Pt 和 Pd 贵金属修饰 TiO_2 时主要产物是 CH_4 ;而采用金属 Ru、Rh 和 Au 等金属修饰时的主要产物则是 CH_3COOH 。Hirano 等[32]将铜粉与 TiO_2 悬浮液混合时其主产物为甲醇和甲醛。Anpo 等[33]也证明 TiO_2 表面 Cu 对催化反应有重要作用,它使 CH_3OH 的产率提高到 4~6 nmol/g 催化剂。Grimes 等人[34]利用超声辅助水热法将 Pt 纳米颗粒沉积到 TiO_2 纳米管(TiO_2TNA s)上, TiO_2TNA s 的 1D 结构和 Pt 纳米颗粒接受电子的优异能力,使得 TiO_2TNA s/Pt 复合材料具有很好的光生电子-空穴分离能力,在可见光照射下($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$),甲烷的产率是未经修饰的 TiO_2TNA s 的 5 倍。

利用半导体复合对二氧化钛改性的相关研究: Aguirre M E 等人[35]将 Cu_2O 与 TiO_2 形成复合材料用于提高二氧化碳光催化还原活性。Li 等人[36]以 CuO/TiO_2 为光催化剂在水溶液中光催化还原 CO_2 产生甲醇和乙醇,其中水溶液中加入了 Na_2SO_3 作为牺牲剂, Na_2SO_3 的加入促进了乙醇的产生,在 CuO 的负载

量达到 3 wt% 的时候, 经过 6 h 的反应, 甲醇和乙醇的最高产率分别为 12.5 $\mu\text{mol/g}$ 和 27.1 $\mu\text{mol/g}$ 。Yan 等人[37]通过对 TiO_2 进行修饰, 同时负载了 Cu 和 C 来提高光催化效率, 其中 Cu 以 -O-Cu-O- 的形式存在, 而 C 则以碳纳米颗粒的形式存在, 该复合催化剂成功将 CO_2 和 H_2O 光催化还原为 CH_4 。在碳酸氢钾溶液中以 $\text{AgBr} / \text{TiO}_2$ 作为催化剂, 在可见光照射下可以有效的还原 CO_2 [38], 实验结果表明, 23.2% 的 $\text{AgBr} / \text{TiO}_2$ 在可见光下照射 5 小时有比较高的 CH_4 产量, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CO 的产率分别为 128.6 mmol/g , 77.9 mmol/g , 13.3 mmol/g 和 32.1 mmol/g 。此外, 碳基纳米结构的材料(如多壁碳纳米管和石墨)与之复合可以很好的诱导电荷转移, 从而提高二氧化钛的光活性。多壁碳纳米管与锐钛矿 TiO_2 复合材料在 CO_2 和 H_2O 还原中产物主要是 CH_3OH , 然而和金红石相 TiO_2 复合主要产物是 HCOOH 。Liu 等人[39]综合了 TiO_2 和石墨烯的优点, 制备了 TiO_2 /石墨烯复合催化剂, 还原产物同时包括甲烷和甲醇, 产率分别为 2.10 $\mu\text{mol/g/h}$ 和 2.20 $\mu\text{mol/g/h}$ 。

利用形貌调控对二氧化钛改性的相关研究: 除了以上这些改性方法, 增大光催化剂比表面积、暴露更多活性位点, 也能提高光催化的活性。已有报道, 在沸石结构中的单独二氧化钛光催化剂可以在水溶液中将 CO_2 还原为碳氢化合物并产生 O_2 [40]。Liang [41]对比了碳纳米管- TiO_2 纳米片和石墨烯- TiO_2 纳米片的光催化性能。结果表明在紫外光下, 具有 2D 结构的石墨烯- TiO_2 纳米片比 1D 结构的碳纳米管- TiO_2 纳米片有更好的光催化还原 CO_2 性能。

除了以上的改性方法, 何志强等人[42]还用硫酸酸化 TiO_2 的(001)晶面, 使其表面羟基、氧空位和 Ti^{3+} 离子增多, 从而提高了材料对可见光的吸收, 降低了光生电子 - 空穴的复合速率, 还原产物甲烷的产率(3.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)是未经修饰的 TiO_2 催化剂的 10 倍。

7. 总结和展望

本文首先介绍了光催化还原二氧化碳的原理, 然后探究了常用光催化材料对光催化还原二氧化碳的作用及优化历程。作为一种具有广阔前景的技术, 光催化技术已经广泛应用于许多领域, 但光催化还原 CO_2 制备有机化工品的产率依然非常低, 远远没有达到工业应用的要求。如果能通过不断地探索研究, 合成出具有宽可见光响应、高光吸收和利用率以及稳定性良好的光催化剂, 这将会是光催化领域又一新的里程碑, 同时对于大气治理和能源危机提供了新的保障。

基金项目

国家级大学生创新训练项目(202110356024)。

参考文献

- [1] Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. and Honda, K. (1979) Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature*, **277**, 637-638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- [2] 孙登荣, 李朝晖. 金属有机框架材料(MOFs)在光催化有机合成中的应用[J]. 中国材料进展, 2017, 36(10): 756-764.
- [3] 王子一. 金属卟啉高效助催化剂提升半导体 TiO_2 光催化还原 CO_2 性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [4] 肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 金属有机框架材料在光催化中的应用[J]. 中国科学:化学, 2018, 48(9): 1058-1075.
- [5] Wang, D.K., Huang, R.K., Liu, W.J., Sun, D.G. and Li, Z.H. (2014) Fe-Based MOFs for Photocatalytic CO_2 Reduction: Role of Coordination Unsaturated Sites and Dual Excitation Pathways. *ACS Catalysis*, **4**, 4254-4260. <https://doi.org/10.1021/cs501169t>
- [6] Shi, L., Wang, T., Zhang, H.B., Chang, K. and Ye, J.H. (2015) Electrostatic Self-Assembly of Nanosized Carbon Nitride Nanosheet onto a Zirconium Metal-Organic Framework for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction. *Advanced Functional Materials*, **25**, 5360-5367. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502253>

- [7] Cardoso, J., Stulp, S., Brito, J.F., *et al.* (2018) MOFs Based on ZIF-8 Deposited on TiO₂ Nanotubes Increase the Surface Adsorption of CO₂ and Its Photoelectrocatalytic Reduction to Alcohols in Aqueous Media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, 563-573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013>
- [8] Ryu, U.J., Kim, S.J., Lim, H.K., *et al.* (2017) Synergistic Interaction of Re Complex and Amine Functionalized Multiple Ligands in Metal-Organic Frameworks for Conversion of Carbon Dioxide. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 612. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00574-1>
- [9] Qin, J., Wang, S. and Wang, X. (2017) Visible-Light Reduction CO₂ with Dodecahedral Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 as an Efficient Co-Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **209**, 476-482. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.018>
- [10] Dong, G. and Zhang, L. (2011) Porous Structure Dependent Photoreactivity of Graphitic Carbon Nitride under Visible Light. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 1160-1166. <https://doi.org/10.1039/C1JM14312C>
- [11] 李阳. 基于 g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及高效光催化 CO₂ 还原[D]: [硕士学位论文]. 大连: 辽宁师范大学, 2021.
- [12] 张麒, 殷金越, 田志远, 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.
- [13] Zhang, R.Y., Huang, Z., Li, C.J., Zuo, Y.S. and Zhou, Y. (2019) Monolithic g-C₃N₄/Reduced Graphene Oxide Aerogel with *in situ* Embedding of Pd Nanoparticles for Hydrogenation of CO₂ to CH₄. *Applied Surface Science*, **475**, 953-960. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.050>
- [14] Wang, K., Fu, J.L. and Zheng, Y. (2019) Insights into Photocatalytic CO₂ Reduction on C₃N₄: Strategy of Simultaneous B, K Co-Doping and Enhancement by N Vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental*, **254**, 270-282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.002>
- [15] Bhosale, R., Jain, S., Vinod, C.P., Kumar, S. and Ogale, S. (2019) Direct Z-Scheme g-C₃N₄/FeWO₄ Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 6174-6183.
- [16] Kuriki, R., Ishitani, O. and Maeda, K. (2016) Unique Solvent Effects on Visible-Light CO₂ Reduction over Ruthenium(II)-Complex/Carbon Nitride Hybrid Photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 6011-6018. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11836>
- [17] Zhao, X., Fan, Y., Zhang, W., *et al.* (2020) Nanoengineering Construction of Cu₂O Nanowire Arrays Encapsulated with g-C₃N₄ as 3D Spatial Reticulation All-Solid-State Direct Zscheme Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Catalysis*, **10**, 6367-6376. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01033>
- [18] Fu, J., Zhu, B., Jiang, C., *et al.* (2017) Hierarchical Porous O-Doped g-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity. *Small*, **13**, Article ID: 1603938. <https://doi.org/10.1002/sml.201603938>
- [19] Sun, Z., Yang, Z., Liu, H., Wang, H.Q. and Wu, Z.B. (2014) Visible-Light CO₂ Photocatalytic Reduction Performance of Ball-Flower-Like Bi₂WO₆ Synthesized without Organic Precursor: Effect of Post-Calcination and Water Vapor. *Applied Surface Science*, **315**, 360-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.153>
- [20] 任广敏. Bi₂MO₆(M = W, Mo)/ACSs 的制备及其光催化 CO₂ 还原性能研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [21] 候婉君, 肖姗姗, 陈悦, 周香港, 王立艳, 盖广清. Bi₂WO₆ 光催化剂的研究进展[J]. 建材技术与应用, 2021(4): 28-31.
- [22] Cheng, H., Huang, B., Liu, Y., *et al.* (2012) An Anion Exchange Approach to Bi₂WO₆ Hollow Microspheres with Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol. *Chemical Communications*, **48**, 9729-9731. <https://doi.org/10.1039/c2cc35289c>
- [23] Ye, L.Q., Jin, X.L., Liu, C., *et al.* (2016) Thickness-Ultrathin and Bismuth-Rich Strategies for BiOBr to Enhance Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, **187**, 281-290. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.044>
- [24] Huang, H., Tu, S., Zeng, C., *et al.* (2017) Macroscopic Polarization Enhancement Promoting Photo- and Piezoelectric-Induced Charge Separation and Molecular Oxygen Activation. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 11860-11864. <https://doi.org/10.1002/anie.201706549>
- [25] Yu, S.X., Zhang, Y.H., Dong, F., *et al.* (2018) Readily Achieving Concentration-Tunable Oxygen Vacancies in Bi₂O₂CO₃: Triple-Functional Role for Efficient Visible-Light Photocatalytic Redox Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 441-450. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.074>
- [26] Chen, F., Huang, H.W., Ye, L.Q., *et al.* (2018) Thickness-Dependent Facet Junction Control of Layered BiOIO₃ Single Crystals for Highly Efficient CO₂ Photoreduction. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1804284. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804284>
- [27] Li, J., Cai, L.J., Shang, J., Yu, Y. and Zhang, L.Z. (2016) Giant Enhancement of Internal Electric Field Boosting Bulk

- Charge Separation for Photocatalysis. *Advanced Materials*, **28**, 4059-4064. <https://doi.org/10.1002/adma.201600301>
- [28] Liu, Y.Y., Huang, B.B., Dai, Y., *et al.* (2009) Selective Ethanol Formation from Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Water with BiVO₄ Photocatalyst. *Catalysis Communications*, **11**, 210-213. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.010>
- [29] Yamashita, H., Kamada, N., He, H., *et al.* (1994) Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ (100) and TiO₂ (110) Single Crystals under UV-Irradiation. *Chemistry Letters*, **23**, 855-858. <https://doi.org/10.1246/cl.1994.855>
- [30] 许民. 碳载二氧化钛复合光催化材料的制备及其能源转换应用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [31] Ishitani, O., Inoue, C., Suzuki, Y. and Ibusuki, T. (1993) Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Acetic Acid by All Aqueous Suspension of Metal-deposited TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **72**, 269-271. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80023-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80023-3)
- [32] Hirano, K., Inoue, K. and Yatsu, T. (1992) Photocatalysed Reduction CO₂ in Aqueous TiO₂ Suspension Mixed with Copper Powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **64**, 255-258. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)85112-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)85112-8)
- [33] Anop, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y. and Ehara, S. (1995) Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Various Titanium Oxide Catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **396**, 21-26. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04141-A](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04141-A)
- [34] Feng, X., Sloppy, J.D., LaTempa, T.J., *et al.* (2011) Synthesis and Deposition of Ultrafine Pt Nanoparticles within High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Arrays: Application to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 13429-13433. <https://doi.org/10.1039/c1jm12717a>
- [35] Aguirre, M.E., Zhou, R., Eugene, A.J., Guzman, M.I. and Grela, M.A. (2017) Cu₂O/TiO₂ Heterostructures for CO₂ Reduction through a Direct Z-Scheme: Protecting Cu₂O from Photocorrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **217**, 485-493. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.058>
- [36] Li, H.H., Li, C.X., Han, L.J., Li, C.S. and Zhang, S.J. (2016) Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on CuO/TiO₂ Catalysts. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **38**, 420-426. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.598910>
- [37] Yan, Y.B., Yu, Y.L., Cao, C., *et al.* (2016) Enhanced Photocatalytic Activity for TiO₂-Cu/C with Regulation and Matching of Energy Levels by Carbon and Copper for Photoreduction of CO₂ into CH₄. *CrystEngComm*, **18**, 2956-2964. <https://doi.org/10.1039/C6CE00117C>
- [38] Truong, Q.D., Liu, J.Y., Chung, C.C. and Ling, Y.C. (2012) Photocatalytic Reduction of CO₂ on FeTiO₃/TiO₂ Photocatalyst. *Catalysis Communications*, **19**, 85-89. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.025>
- [39] Liu, J.H., Niu, Y.H., He, X., Qi, J.Y. and Li, X. (2016) Photocatalytic Reduction of CO₂ Using TiO₂-Graphene Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, Article ID: 6012896. <https://doi.org/10.1155/2016/6012896>
- [40] 王育文. Bi₂S₃ QDs 和碳量子点修饰{001}TiO₂ 及其光催化还原 CO₂ 为甲醇的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2016.
- [41] Liang, Y.T., Vijayan, B.K., Lyandres, O., Gray, K.A. and Hersam, M.C. (2012) Effect of Dimensionality on the Photocatalytic Behavior of Carbon-Titania Nanosheet Composites: Charge Transfer at Nanomaterial Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 1760-1765. <https://doi.org/10.1021/jz300491s>
- [42] He, Z.Q., Tang, J.T., Shen, J., Chen, J.M. and Song, S. (2016) Enhancement of Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄ over TiO₂ Nanosheets by Modifying with Sulfuric Acid. *Applied Surface Science*, **364**, 416-427. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.163>