

Cu/Ag-TiO₂复合材料的制备及其光催化CO₂还原性能研究

胡景茹, 陈 巍, 童鑫雨, 程 刚

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年10月19日; 录用日期: 2023年11月16日; 发布日期: 2023年11月24日

摘 要

通过硬模板法在多元醇反应体系中经溶剂热处理得到SiO₂@Ti-glycerol前驱体, 经NaOH蚀刻SiO₂得到富孔锐钛矿型TiO₂, 通过NaBH₄还原方法将金属颗粒(Cu, Ag)沉积在其表面而成功制备了Cu/TiO₂及Ag/TiO₂复合材料。通过X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-DRS)等表征手段对所制备材料的组成与结构进行确认。光催化CO₂还原实验结果表明, Cu、Ag的引入提升了单一TiO₂光催化CO₂还原活性。其中, 复合材料Cu/TiO₂和Ag/TiO₂光催化CO₂还原为CH₄的产量分别达到2.52与9.41 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 为单一TiO₂的5.5和20.5倍。并且Ag/TiO₂提升了CO的产率。光/电化学测试结果表明金属的引入改变了半导体能带结构, 形成了肖特基结, 促进了光生电荷的分离, 为CO₂还原过程提供更多的电子, 进而增强了光催化还原效率。

关键词

金属-二氧化钛复合材料, 光催化CO₂还原, 肖特基结, 电荷分离

Fabrication and Photocatalytic CO₂ Reduction Performances of Cu/Ag-TiO₂ Composites

Jingru Hu, Wei Chen, Xinyu Tong, Gang Cheng

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Oct. 19th, 2023; accepted: Nov. 16th, 2023; published: Nov. 24th, 2023

Abstract

The SiO₂@Ti-glycerol precursor was obtained by solvothermal treatment in polyol reaction system by hard template method. Pores-enriched anatase TiO₂ was obtained by etching SiO₂ with

NaOH. Cu/TiO₂ and Ag/TiO₂ composites were successfully prepared through deposition of metal particles (Cu and Ag) by NaBH₄ reduction method. The composition and structure of the prepared materials were confirmed by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-DRS). The results of photocatalytic CO₂ reduction showed that the introduction of Cu and Ag promoted CO₂ reduction. The production of Cu/TiO₂ and Ag/TiO₂ photocatalyzed CO₂ reduction of CH₄ reached 2.52 and 9.41 μmol·g⁻¹·h⁻¹, respectively, which were 5.5 and 20.5 times that of single TiO₂. Moreover, Ag/TiO₂ improved the CO yield. The photoelectrochemical test results suggested that the introduction of metal could change the semiconductor band structure, form a Schottky junction, promote charges separation, and provide more electrons for the CO₂ reduction process, thus enhancing the photocatalytic reduction efficiency.

Keywords

Metal-Titanium Dioxide Composites, Photocatalytic CO₂ Reduction, Schottky Junction, Charge Separation

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

现代社会的快速发展和工业化进程的加快而产生的温室气体的大量排放导致全球气候变暖[1] [2], 使得环境问题日趋严重。CO₂ 作为一种常见的温室气体, 其中存在的稳定的 C=O 键使其难以被还原[3] [4]。利用光催化技术将 CO₂ 分子进行资源化利用已经成为当今社会的研究热点。在光照条件下, 催化剂可以直接将 CO₂ 气体还原为 CH₄、CO 等碳氢燃料, 为低碳经济提供契机[5]。其过程主要包括三个步骤: 1) CO₂ 气体和 H₂O 分子吸附在光催化剂表面; 2) 催化剂受光激发产生光生电子 - 空穴对, 3) 价带处积累的空穴与吸附的 H₂O 发生氧化反应, 导带处积累的电子与吸附的 CO₂ 发生还原反应生成不同产物[6]。

许多半导体材料在光催化领域已经得到了广泛的研究[7], 其中二氧化钛(TiO₂)因其催化活性高、稳定性强、无毒无害、且具有合适的能带结构等特点在光催化 CO₂ 还原中受到广泛关注[8]。同时, 因其存在太阳光利用率低、电荷分离迁移困难、有效反应位点较少等问题[9] [10] [11]而大大限制了其实际应用。有鉴于此, 研究学者通过形貌与结构可控合成、表面化学改性、形成异质结等[12] [13] [14] [15] [16]手段实现对其进行表/界面调控, 进而提升其催化性能。

半导体表面负载金属助催化剂可以显著增强光吸收效率和对 CO₂ 分子的吸附性能, 从而提高光催化 CO₂ 还原活性[17] [18]。而且, 金属与半导体之间形成的肖特基势垒能够抑制电荷回流从而抑制电子与空穴的复合, 进而提高载流子寿命[19] [20]。非贵金属(Cu)和贵金属(Ag)锚定半导体均可形成肖特基结, 驱动电荷的快速转移, 抑制载流子复合, 有助于 CO₂ 光还原效率的提高[21] [22]。例如, 金属 Cu 可以在催化过程中与各种中间产物具有合适的结合能[23], 可以继续接受质子与电子进行反应, 导致其产物的多样性(HCHO、CH₃OH 等); 由于金属 Ag 与 CO 中间体的结合能相对较弱, 所以 Ag 的还原产物主要为 CH₄ [24], 次要产物为 CO [25] [26]。如何选择合适的金属助催化剂与 TiO₂ 复合尤为重要。

基于上述背景, 本研究将 SiO₂ 作为模板经过溶剂热处理等方法得到了 SiO₂@Ti-glycerol 前体。然后对 SiO₂@Ti-glycerol 前体进行回流和 NaOH 蚀刻得到了富孔 TiO₂ 纳米颗粒聚集体, 在此基础上, 将金属

Cu 和 Ag 作为助催化剂负载于富孔 TiO_2 的表面上, 形成肖特基结。通过模拟太阳光照射来探究不同金属负载比例以及两种金属对复合材料光催化活性提升的影响, 并对其进行了比较性探讨。

2. 实验部分

硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、氨水、氢氧化钠(NaOH)、甘油(GL)和异丙醇(IPA)购自国药、硝酸银(AgNO_3)购自 Sigma-Aldrich、钛酸丁酯(TBT)、二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自阿拉丁。所有试剂均为分析纯, 使用时没有进一步纯化。

实验材料设计合成路线如图 1 所示。

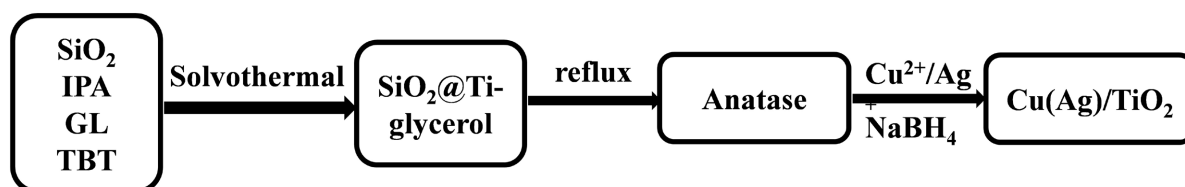


Figure 1. Fabrication approaches of the composites

图 1. 材料设计合成路线

SiO_2 模板制备[27]: A 液: 9 mL 氨水与 16.25 mL 无水乙醇混合, 再加入 24.75 mL 去离子水, 高速搅拌 5 min。B 液: 4.5 mL TEOS 与 45.5 mL 无水乙醇混合, 超声 5 min。B 液倒入 A 液低速搅拌 2 h。水洗三次, 醇洗一次, 离心收集产物[25] [26]。

TiO_2 制备: 以 SiO_2 为硬模板, 采取模板法制备 TiO_2 。将 0.8 g SiO_2 超声分散于 30 mL 异丙醇和 30 mL 甘油中, 加入 2 mL TBT, 超声 5 min, 搅拌 30 min 后倒入 100 mL 反应釜中 180℃ 反应 12 h。所得产物水洗三次后加入 100 mL 去离子水, 加入 5 mL 6 mol/L NaOH 溶液, 95℃ 回流 2 h, 产物水洗三次, 醇洗一次, 60℃ 干燥[25] [26]。

Cu/TiO_2 制备: 0.1 g TiO_2 超声分散于 40 mL 去离子水中, 加入一定量的 0.1 mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 随后将 8.3 mg NaBH_4 溶于 10 mL 去离子水中加入混合溶液中, 搅拌 3 h, 水洗至中性, 醇洗一次, 真空干燥。当 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入的体积量分别为 25、63、156 μL 时, 对应材料分别标记为 Cu/TiO_2 -0.16%、 Cu/TiO_2 -0.4%、 Cu/TiO_2 -1%, 其中 0.16%、0.4% 和 1% 代表 Cu 与 TiO_2 相对质量比值。

Ag/TiO_2 制备: 0.1 g TiO_2 超声分散于 40 mL 去离子水中, 加入一定量的 0.1 mol/L AgNO_3 溶液, 将 16 mg NaBH_4 溶于 10 mL 去离子水中加入混合溶液中, 搅拌 3 h, 水洗至中性, 醇洗一次, 真空干燥。当 AgNO_3 加入的体积量分别为 47、93、233 μL 时, 对应材料分别标记为 Ag/TiO_2 -0.5%、 Ag/TiO_2 -1%、 Ag/TiO_2 -2.5%, 其中 0.5%、1% 和 2.5% 代表 Ag 与 TiO_2 相对质量比值。

材料的表征: 通过 X 射线粉末衍射(XRD)对样品进行初步成分分析, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌信息。紫外 - 可见漫反射(UV-DRS)光谱用于测量样品光学吸收性质。光电流和电化学阻抗采用标准三电极系统分析, 铂丝为对电极。Hg/Hg₂Cl₂ 电极为参比电极, 样品涂抹于 FTO 导电玻璃片为工作电极。莫特 - 肖特基(Mott-Schottky)测试则是 Ag/AgCl 电极为参比电极, 其它保持一致。

光催化 CO_2 还原实验测试: 模拟太阳光照射, 在有水参与条件下进行。将 10 mL 去离子水加入反应器底部, 50 mg 催化剂超声分散于 1 mL 去离子水后倒入玻璃皿中, 平置于反应器底部。通 30 min 高纯 CO_2 气体, 排出干扰气体, 密封反应器。抽取 1 mL 反应器内气体打入色谱, 开启光源后间隔 1 h 取一次气体, 共计 5 次。由所得峰面积数据进行后续处理。

3. 实验结果与讨论

通过 X 射线衍射图谱(XRD)对 TiO_2 及不同金属负载量的 Cu/TiO_2 和 Ag/TiO_2 复合材料的组成进行表征, TiO_2 及不同金属负载量的 Cu/TiO_2 和 Ag/TiO_2 复合材料的 XRD 如图 2(a)和图 2(b)所示, 单一 TiO_2 样品衍射峰与标准卡片(JCPDS No, 1-562)一一对应, 衍射角 2θ 为 25.3° 、 37.9° 、 48.1° 、 55.1° 、 62.8° 、 69° 对应(101)、(004)、(200)、(211)、(204)、(116)晶面。由于负载量较少, 并未在图中观察到明显的 Cu 和 Ag 的特征衍射峰。

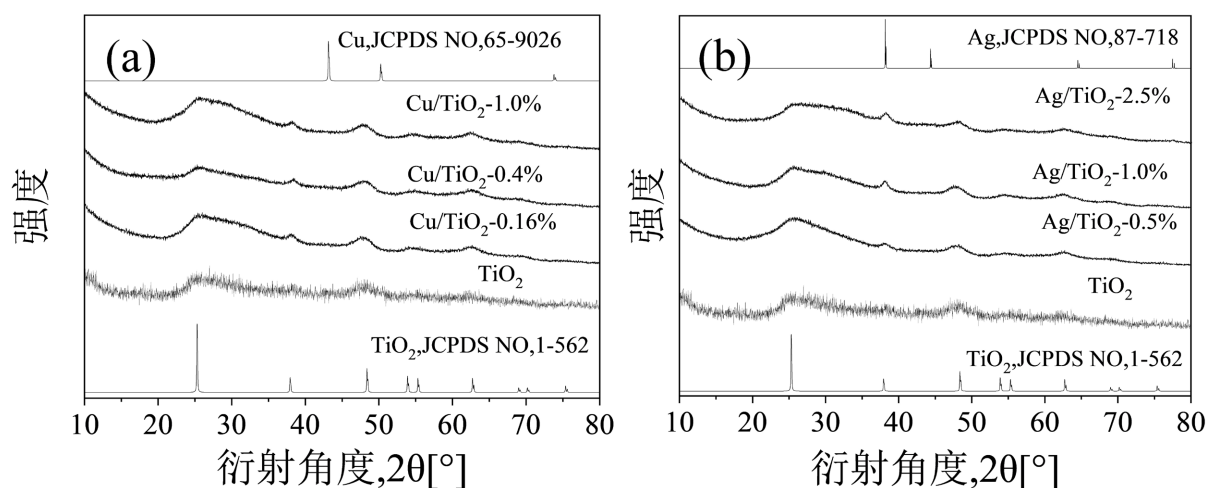


Figure 2. XRD patterns of (a) Cu/TiO_2 and (b) Ag/TiO_2 composites

图 2. (a) Cu/TiO_2 和 (b) Ag/TiO_2 复合材料的 XRD 图

通过紫外 - 可见漫反射光谱法对 TiO_2 、 Cu/TiO_2 及 Ag/TiO_2 的光吸收性能进行表征, 如图 3(a)和图 3(b)所示, 可以观察到, 相对于单一的 TiO_2 , 随着 Cu/TiO_2 复合材料中 Cu 负载量的增加其吸收带逐渐向可见光区域偏移, 与样品 Cu/TiO_2 相比, 在 Ag/TiO_2 复合材料中吸收带向可见光方向偏移的更加明显。从图 3(b)中可以看出, 复合材料中金属 Ag 负载量的增大, 吸收光范围也逐渐增大, 这是由于贵金属 Ag 能在可见光波段展现出很强的光谱吸收作用, 还发生了等离子体共振 (SPR) 效应。上述结果可表明 Cu/TiO_2 和 Ag/TiO_2 的成功构筑, 进一步说明了金属 (Cu、Ag) 的负载可以增强 TiO_2 的光吸收范围。

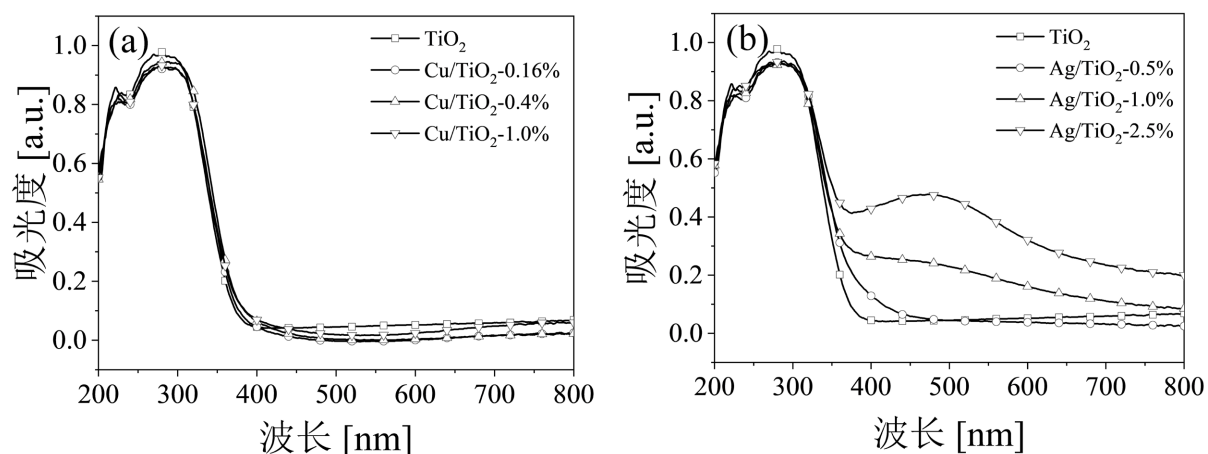


Figure 3. UV-DRS spectra of (a) Cu/TiO_2 and (b) Ag/TiO_2 composites

图 3. (a) Cu/TiO_2 和 (b) Ag/TiO_2 复合材料的紫外 - 可见漫反射光谱

在实验模拟太阳光照射条件下,对 Cu/TiO₂ 和 Ag/TiO₂ 复合材料进行了光催化还原 CO₂ 性能的研究。结果如图 4(a)和图 4(b)所示,单一的 TiO₂ 表现出较低的 CH₄ 和 CO 活性,分别为 0.46 和 0.08 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,而金属复合材料的催化活性较于单一材料均得到了提升。随着 Cu、Ag 含量的增加,Cu/TiO₂-0.4%和 Ag/TiO₂-1%分别为负载含量的最佳活性比例,其中 CH₄ 的产率分别达到了 2.52 和 9.41 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是单一 TiO₂ 的 5.6 和 21 倍,同时可以看出,Cu 的引入对 CO 产率无明显影响,原因是*CO 在 Cu 颗粒表面的加氢能垒远远低于脱附能垒,*CO 倾向于继续还原[18]。而 Ag 引入样品中后,CO 的产率显著提高,达到了 2.18 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是单一 TiO₂ 的 27 倍。

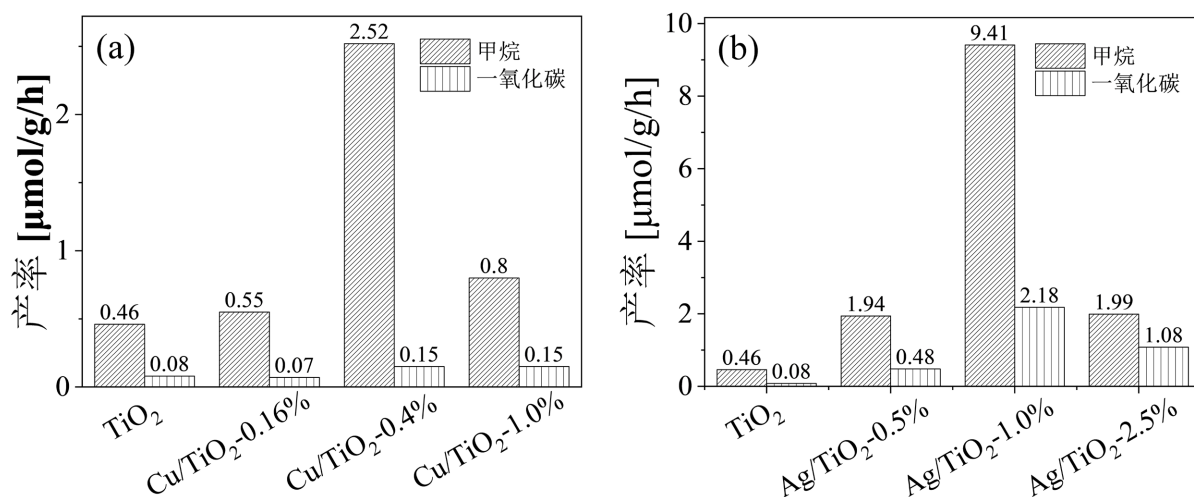
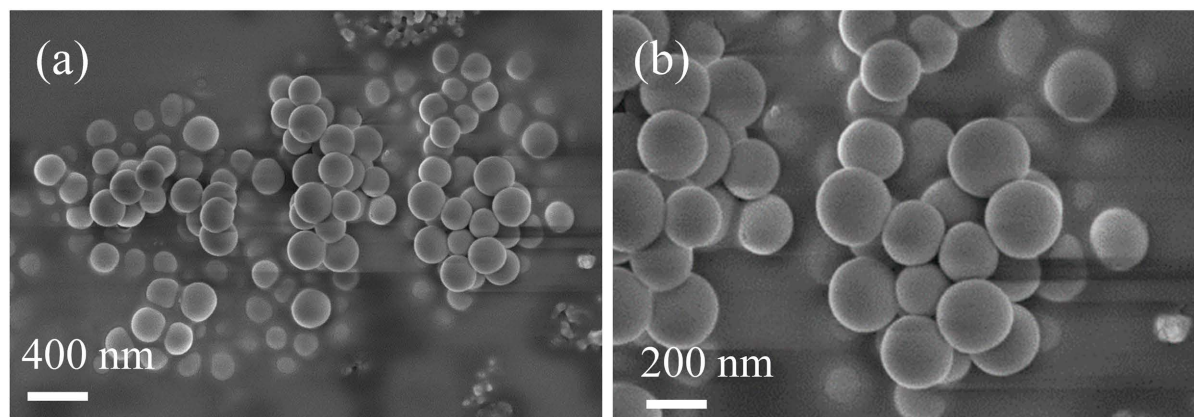


Figure 4. CO₂ reduction performances of (a) Cu/TiO₂ and (b) Ag/TiO₂ composites

图 4. (a) Cu/TiO₂ 及 (b) Ag/TiO₂ CO₂ 还原活性

通过 SEM 对所制备样品进行形态和结构分析,并使用元素能谱(EDX)检测技术对其元素组成及分布进行进一步研究。如图 5(a)和图 5(b)所示,所备样品显示 SiO₂ 为具有均匀分散的纳米球状颗粒,其表面光滑。由图 5(c)~(i)可以看出 SiO₂@Ti-glycerol 前驱体的微观形貌及 O、Si、Ti 的分布状况,同时也可以看出制备的 TiO₂ 是一种表面坑洼的聚集体。复合材料在成功负载金属的同时保持原有的单一的 TiO₂ 的形貌。使用元素能谱(EDX)检测技术进一步确定复合材料中金属的成功负载,如图 6 所示,观察到 Ti、O、Cu(Ag)三种元素并均匀分布,说明 Cu(Ag)颗粒的成功引入。

如图 7(a)所示为复合材料负载含量的最佳活性比例时的 Mott-Schottky 曲线,直线的延长线在电压轴上的截距可以得出材料的平带电势。从图中可以看出 TiO₂、Cu/TiO₂-0.4%、Ag/TiO₂-1%的平带电势分别



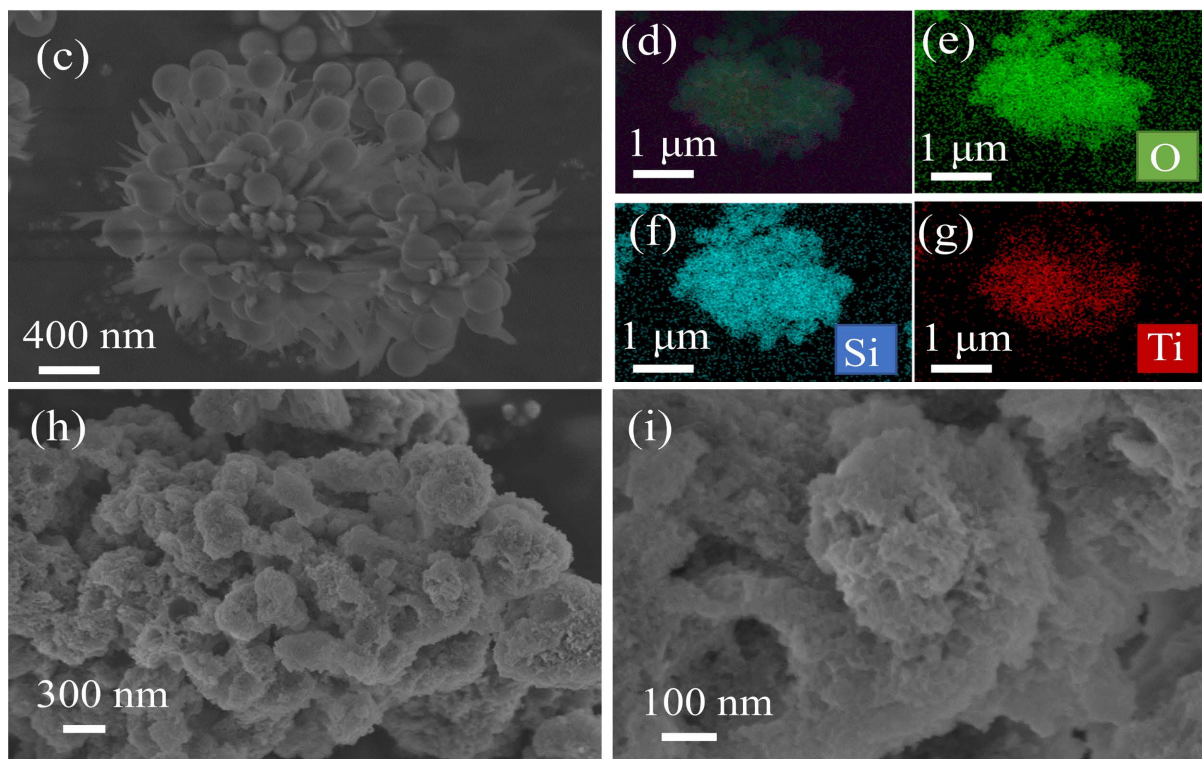
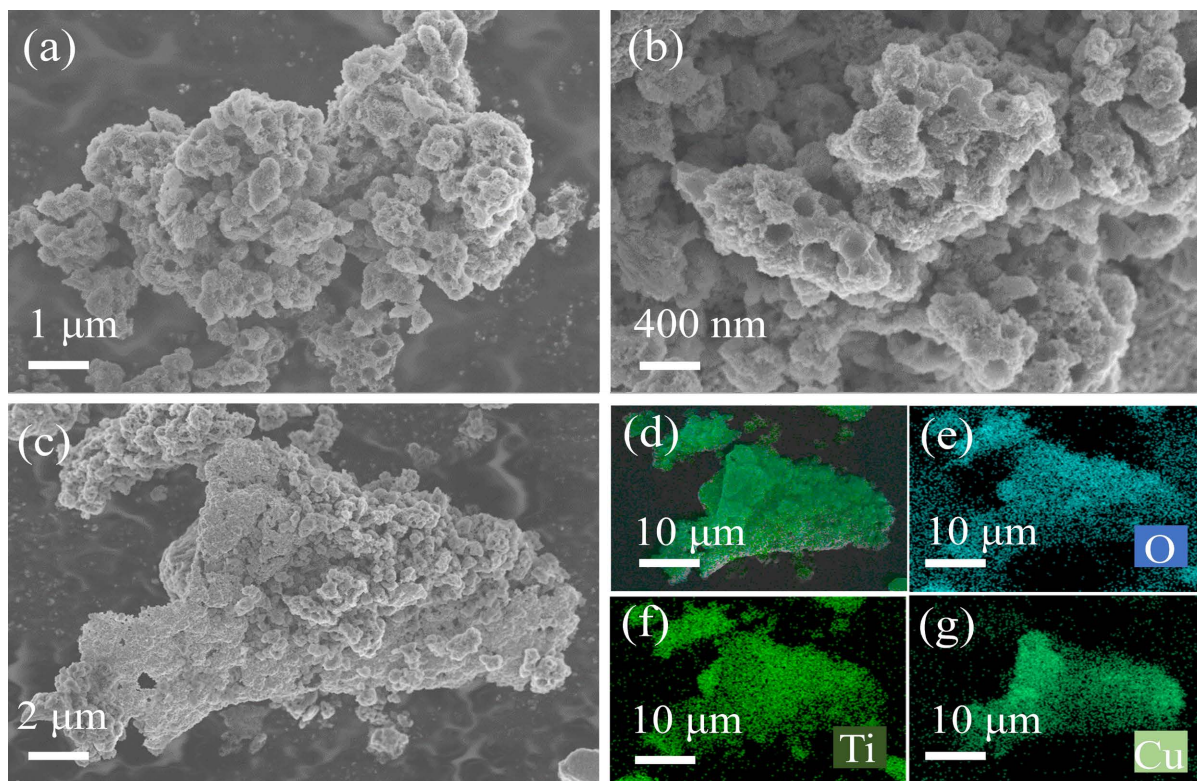


Figure 5. (a, b) SEM images of SiO_2 ; (c) SEM images of $\text{SiO}_2@\text{Ti-glycerol}$; (d-g) EDX mapping images of the $\text{SiO}_2@\text{Ti-glycerol}$; (h, i) SEM images of TiO_2

图 5. (a, b) SiO_2 的 SEM 图; (c) $\text{SiO}_2@\text{Ti-glycerol}$ 的 SEM 图; (d-g) $\text{SiO}_2@\text{Ti-glycerol}$ 前驱体的 EDX 图; (h, i) TiO_2 的 SEM 图



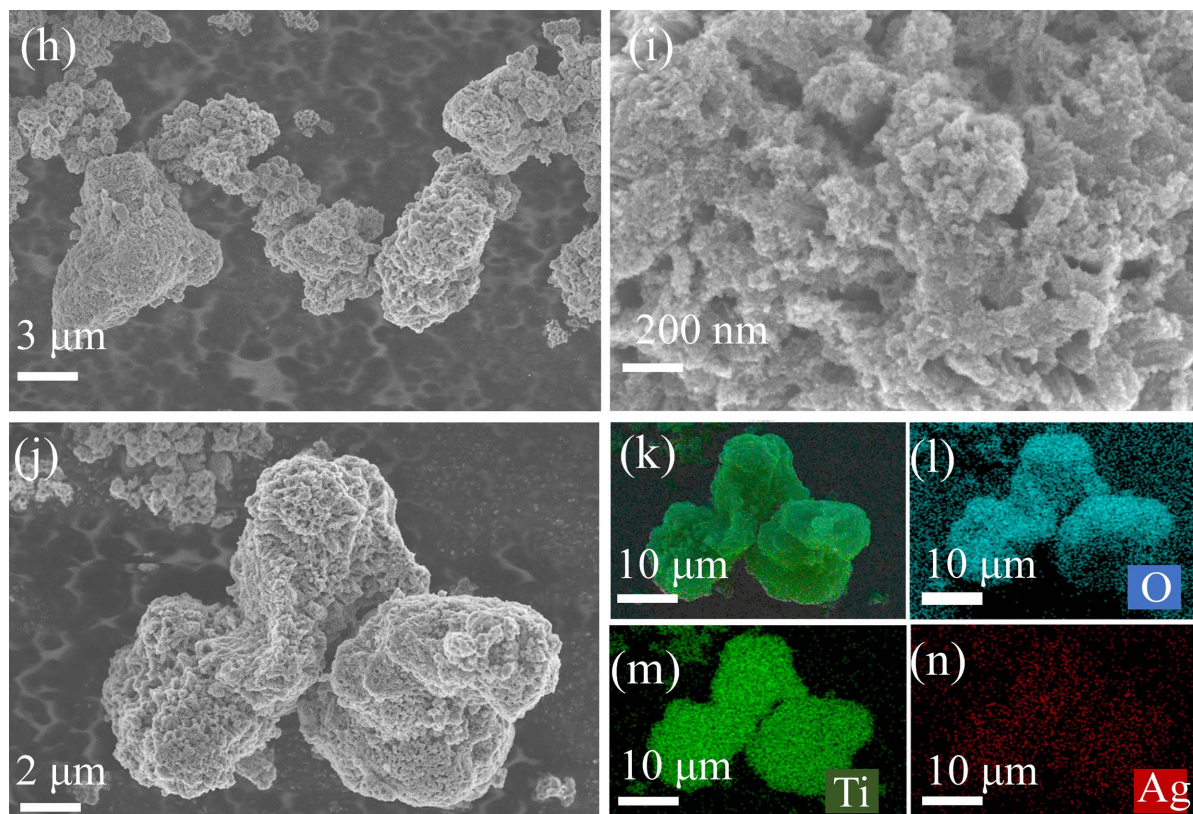


Figure 6. (a-c) SEM images of Cu/TiO₂-0.4%; (d) EDX mapping images Cu/TiO₂-0.4%; (e) O, (f) Ti, (g) Cu elements; (h-j) SEM images of Ag/TiO₂-1%; (k) EDX mapping images of Ag/TiO₂-1%; (l) O, (m) Ti, (n) Ag elements

图 6. (a-c) Cu/TiO₂-0.4%的 SEM 图; (d) Cu/TiO₂-0.4%对应元素分布图; (e) O、(f) Ti、(g) Cu 元素; (h-j) Ag/TiO₂-1% 的 SEM 图; (k) Ag/TiO₂-1%对应元素分布图; (l) O、(m) Ti、(n) Ag 元素

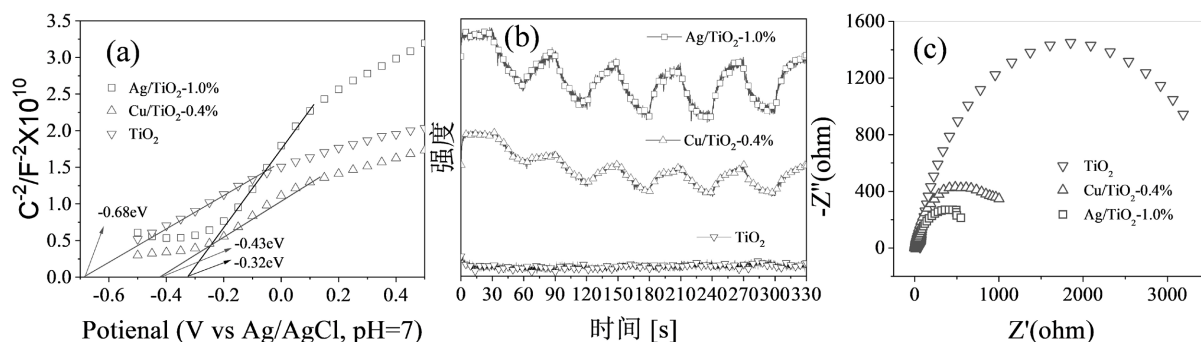


Figure 7. (a) Mott-Schottky curves, (b) photocurrent density, and (c) electrochemical impedance spectroscopy of the materials

图 7. (a) 莫特-肖特基图、(b) 光电流谱图和(c) 电化学阻抗图

为-0.68、-0.43、-0.32 eV。结果显示金属 Cu 或 Ag 与 TiO₂ 复合后，平带电势发生偏移，热力学上有助于 CO₂ 还原成 CH₄ (CH₄、CO 还原电位分别是-0.24 eV，CO 是 0.53 eV) [28]，与活性对应。为进一步研究复合光催化剂光电性质，对复合材料进行光电流曲线的测定来分析材料的载流子-空穴对的分离效率。载流子的分离效率可以用光电流的曲线强度来阐述，光电流曲线强度越高，载流子的分离效率也就越高。如图 7(b)所示，Ag/TiO₂-1%、Cu/TiO₂-0.4%复合材料的光电流强度较于单一的 TiO₂ 得到了明显的提升，其中 Ag/TiO₂-1%光电流响应强度比 Cu/TiO₂-0.4%更高，表示金属的引入促进了载流子的分离。图 7(c)为材料的电化学阻抗图谱，一般而言，较小的圆弧半径表明材料阻抗较小，从而电荷转移速率越快，能够

促进光催化 CO_2 还原。图中可以看出 Ag/TiO_2 -1% 具有最小半径, Cu/TiO_2 -0.4% 次之, 单一 TiO_2 最大, 可以得出电荷转移的速率为 Ag/TiO_2 -1% > Cu/TiO_2 -0.4% > TiO_2 , 与其催化活性大小表现相一致。

4. 结论

以 SiO_2 @Ti-glycerol 为前驱体, 通过回流、NaOH 蚀刻等处理, 再经过简易化学还原法制备出了金属 Cu/Ag-TiO_2 复合材料。光催化 CO_2 实验结果表明, 在 Ag、Cu 比例均为 1% 的条件下, Ag-TiO_2 复合材料在 CH_4 和 CO 产率的提升方面优于 Cu-TiO_2 复合材料。两种复合材料在光还原过程中最终产物以 CH_4 为主, 而金属 Ag 负载也会促进 CO 的产生。通过紫外-可见漫反射光谱和光/电化学测试, Ag-TiO_2 复合材料能够显著增强对太阳光的吸收, 而且金属 Ag 作为助催化剂有利于提升光生载流子的转移效率并且拥有更长的载流子寿命, 同时由于肖特基势垒的存在, 抑制了电荷回流, 使更多的电子参与到光催化 CO_2 进程中, 进而提高了催化活性。

参考文献

- [1] Yang, M.Q. and Xu, Y.J. (2016) Photocatalytic Conversion of CO_2 over Graphene-Based Composites: Current Status and Future Perspective. *Nanoscale Horizons*, **1**, 185-200. <https://doi.org/10.1039/C5NH00113G>
- [2] Li, S., Wen, S. and Ding, H. (2022) Improve the Electrochemical Performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanorod through Pitch Coating. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 4247-4257. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00047>
- [3] Tang, Q., Ma, Y. and Wang, J. (2021) The Active Sites Engineering of Catalysts for CO_2 Activation and Conversion. *Solar RRL*, **5**, Article ID: 2000443. <https://doi.org/10.1002/solr.202000443>
- [4] Nguyen, T.P., Nguyen, D.L. and Nguyen, V.H. (2020) Recent Advances in TiO_2 -Based Photocatalysts for Reduction of CO_2 to Fuels. *Nanomaterials*, **10**, Article 337. <https://doi.org/10.3390/nano10020337>
- [5] Fu, J., Jiang, K. and Qiu, X. (2020) Product Selectivity of Photocatalytic CO_2 Reduction Reactions. *Materials Today*, **32**, 222-243. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>
- [6] 张青红. 二氧化钛基纳米材料及其在清洁能源技术中的研究进展[J]. 无机材料学报, 2012, 27(1): 1-10.
- [7] 姜海洋, 刘慧玲. 半导体复合材料光催化还原 CO_2 的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(7): 2024-2055.
- [8] 王会香, 姜东. TiO_2 光催化还原 CO_2 [J]. 化学进展, 2012, 24(11): 2116-2123.
- [9] Zhou, W., Shen, B. and Wang, F. (2020) Enhanced Photocatalytic Degradation of Xylene by Blackening TiO_2 Nanoparticles with High Dispersion of CuO . *Journal of Hazardous Materials*, **391**, Article ID: 121642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121642>
- [10] Chen, Y., Mao, G. and Tang, Y. (2021) Synthesis of Core-Shell Nanostructured $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}@\text{TiO}_2$ for Photocatalytic Hydrogen Production. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 225-234. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63615-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63615-4)
- [11] Wang, Q., Cai, J., Biesold-McGee, G.V., et al. (2020) Silk Fibroin-Derived Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Anchored on TiO_2 Nanotube Arrays for Heterogeneous Photocatalytic Degradation and Water Splitting. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105313. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105313>
- [12] Lin, C., Liu, X., Yu, B., et al. (2021) Rational Modification of Two-Dimensional Donor—Acceptor Covalent Organic Frameworks for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 27041-27048. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04880>
- [13] Zhong, Y.H., Lei, Y., Huang, J.F., et al. (2020) Design of an Alkaline Pyridyl Acceptor-Based Calix[4]Arene Dye and Synthesis of Stable Calixarene- TiO_2 Porous Hybrid Materials for Efficient Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 8883-8891. <https://doi.org/10.1039/D0TA00754D>
- [14] Wang, L., Tang, G., Liu, S., et al. (2022) Interfacial Active-Site-Rich 0D Co_3O_4 /1D TiO_2 p-n Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **428**, Article ID: 131338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131338>
- [15] Kar, P., Zeng, S., Zhang, Y., et al. (2019) High Rate CO_2 Photoreduction Using Flame Annealed TiO_2 Nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **243**, 522-536. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.002>
- [16] Dong, L., Xiong, Z., Zhou, Y., et al. (2020) Photocatalytic CO_2 Reduction over Postcalcinated Atomically Thin TiO_2 Nanosheets: Residual Carbon Removal and Structure Transformation. *Journal of CO_2 Utilization*, **41**, Article ID: 101262. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101262>
- [17] Jiang, D., Zhou, Y., Zhang, Q., et al. (2021) Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on

- TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 46772-46782. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14371>
- [18] Deng, Z., Hu, S., Ji, J., *et al.* (2022) Deep Insight of the Influence of Cu Valence States in Co-Catalyst on CO₂ Photo-reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **316**, Article ID: 121621. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121621>
- [19] Wang, A., Wu, S., Dong, J., *et al.* (2021) Interfacial Facet Engineering on the Schottky Barrier between Plasmonic Au and TiO₂ in Boosting the Photocatalytic CO₂ Reduction under Ultraviolet and Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **404**, Article ID: 127145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127145>
- [20] Hou, X., Cui, L., Du, H., *et al.* (2020) Lowering the Schottky Barrier of g-C₃N₄/Carbon Graphite Heterostructure by N-Doping for Increased Photocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **278**, Article ID: 119253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119253>
- [21] Xiong, J., Zhang, M., Lu, M., *et al.* (2022) Achieving Simultaneous Cu Particles Anchoring in Meso-Porous TiO₂ Nanofabrication for Enhancing Photo-Catalytic CO₂ Reduction through Rapid Charge Separation. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 1313-1316. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.07.052>
- [22] Chen, L., Li, H., Li, H., *et al.* (2022) Accelerating Photogenerated Charge Kinetics via the g-C₃N₄ Schottky Junction for Enhanced Visible-Light-Driven CO₂ Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **318**, Article ID: 121863. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121863>
- [23] 李丽, 石永霞. 铜基材料电催化二氧化碳还原反应的研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(6): 681-694.
- [24] Dilla, M., Pougin, A. and Strunk, J. (2017) Evaluation of the Plasmonic Effect of Au and Ag on Ti-Based Photocatalysts in the Reduction of CO₂ to CH₄. *Journal of Energy Chemistry*, **26**, 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.009>
- [25] Liu, G., Wang, L., Wang, B., *et al.* (2022) Synchronous Activation of Ag Nanoparticles and BiOBr for Boosting Solar-Driven CO₂ Reduction. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 107962. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.107962>
- [26] Ding, J., Bu, Y., Ou, M., *et al.* (2017) Facile Decoration of Carbon Fibers with Ag Nanoparticles for Adsorption and Photocatalytic Reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **202**, 314-325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.038>
- [27] Chen, W., Xiong, J., Wen, Z., *et al.* (2023) Synchronistic Embedding of Oxygen Vacancy and Ag Nanoparticles into Potholed TiO₂ Nanoparticles-Assembly for Collaboratively Promoting Photocatalytic CO₂ Reduction. *Molecular Catalysis*, **542**, Article ID: 113138. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113138>
- [28] Cheng, S., Sun, Z., Lim, K.H., *et al.* (2022) Emerging Strategies for CO₂ Photoreduction to CH₄: From Experimental to Data-Driven Design. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2200389. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200389>