

引文格式:张芳源,高慧敏,荆洁颖,等. 光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 制含碳化合物研究进展[J]. 太原理工大学学报, 2024, 55(5):797-814.

ZHANG Fangyuan, GAO Huimin, JING Jieying, et al. Research progress in photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to carbon-containing compounds[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2024, 55(5):797-814.

## 光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 制含碳化合物研究进展

张芳源<sup>1</sup>, 高慧敏<sup>1</sup>, 荆洁颖<sup>1,2</sup>, 李文英<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024;

2. 山西浙大新材料与化工研究院, 太原 030000)

**摘要:**【目的】捕集二氧化碳并将其资源化利用是缓解温室效应和应对能源危机的一种途径。为了在更加温和的条件下促进反应的进行,借助光催化和热催化的优势,可以采用光热催化对 CO<sub>2</sub> 进行还原,热能由光热材料(自热)或外部热源辅助加热产生。【方法】重点介绍了基于光热效应(自热)的光致热催化。【结果】目前,光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 制含碳化合物的主要问题在于 CO<sub>2</sub> 的吸附、活化较为困难、产物选择性差、光热效应差等。概括了光致热催化的定义、原理、优势,重点从反应热力学、反应路径、影响光热效应的因素、催化剂改性方面对提升光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 反应性能的策略进行了分析总结。详细总结了影响光热效应的因素,包括催化剂的光响应范围、光照强度、催化剂的储热能力以及金属的等离子体共振效应。【结论】在未来的研究当中,应该重点关注利用光致热的热效应提升 CO<sub>2</sub> 转化率以及产物选择性等方面的策略,通过调控催化剂的形貌以及反应路径来提高光热转化效率和产物选择性,进而实现光致热催化工业化应用。

**关键词:**光致热催化;CO<sub>2</sub> 还原;含碳化合物;热力学分析;反应路径;光热催化剂

**中图分类号:**TQ034 **文献标识码:**A

**DOI:**10.16355/j.tyut.1007-9432.20240019 **文章编号:**1007-9432(2024)05-0797-18

## Research Progress in Photothermal Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Carbon-Containing Compounds

ZHANG Fangyuan<sup>1</sup>, GAO Huimin<sup>1</sup>, JING Jieying<sup>1,2</sup>, LI Wenyi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering,

Taiyuan 030000, China)

**Abstract:**【Purposes】Carbon dioxide capture and utilization is a choice to alleviate the greenhouse effect and address the energy crisis. In order to promote the reaction under more mild conditions, photothermal catalysis is used to reduce CO<sub>2</sub> with the advantages of photocatalysis and thermal catalysis. Thermal energy is generated by photothermal materials (self-heating) or external heat sources. 【Methods】This paper focuses on photothermal catalysis based on photothermal effect (self-heating). 【Findings】At present, the main problems of photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to carbon-containing compounds lie in the difficult adsorption and activation of

收稿日期:2024-01-06;修回日期:2024-02-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFE0208400);山西浙大新材料与化工研究院研发项目(2021SX-FR002);中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022ZJH004)

第一作者:张芳源(2000-),硕士研究生,(E-mail)zhangfangyuan0726@link.tyut.edu.cn

通信作者:荆洁颖(1985-),博士,教授,主要从事能源化工、多相催化研究,(E-mail)jingjieying@tyut.edu.cn

CO<sub>2</sub>, poor product selectivity and poor photothermal effect. This review summarizes the definition, principle and advantages of photothermal catalysis, focusing on the analysis and summary of strategies to improve the performance of photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> from the aspects of reaction thermodynamics, reaction path, factors affecting photothermal effect and catalyst modification. The factors that affect the photothermal effect are summarized in detail, including the photoresponse range of the catalyst, the light intensity, the heat storage capacity of the catalyst and the plasmon resonance effect of the metal. **【Conclusions】** Future studies should focus on strategies to improve CO<sub>2</sub> conversion and product selectivity by using the thermal effect of photoheating, and improve the photothermal conversion efficiency and product selectivity by regulating the morphology and reaction path of the catalyst, so as to realize the industrial application of photothermal catalysis.

**Keywords:** photothermal catalysis; CO<sub>2</sub> reduction; carbon-containing compound; thermomechanical analysis; reaction path; photothermal catalyst

当今,由于世界经济的快速发展、化石燃料的大量使用、人口增多等原因导致二氧化碳(CO<sub>2</sub>)大量排放,CO<sub>2</sub>作为一种温室气体,过量排放造成了温室效应、气候变化、冰川融化等问题<sup>[1-3]</sup>。当下,全球大气中CO<sub>2</sub>的浓度仍在不断上升,其体积分数已经达到0.042 1%<sup>[4]</sup>,是工业化前CO<sub>2</sub>浓度的150%。2015年在第21届联合国气候变化大会上签署的《巴黎气候协定》强调了两个主要目标<sup>[5]</sup>:1)降低全球平均地表温度的增幅并限制在相对于工业化前的2℃以下;2)探索将升温限制在1.5℃以内。CO<sub>2</sub>体积含量必须降至0.035 0%(1990年的参考值)的安全水平以下,才能实现2015年巴黎气候会议确定的目标。因此,各国政府以及研究人员高度重视CO<sub>2</sub>等温室气体的减排。

CO<sub>2</sub>的减排方式主要有三种<sup>[6]</sup>:1)从源头上减少CO<sub>2</sub>的排放;2)CO<sub>2</sub>的捕获和封存(CCS);3)CO<sub>2</sub>的转化利用技术。CO<sub>2</sub>的转化利用技术主要包括化学循环燃烧法、CO<sub>2</sub>分解法、资源化利用法等<sup>[7]</sup>,其中资源化利用途径是指以CO<sub>2</sub>作为碳源,由可再生能源提供能量,将CO<sub>2</sub>转化为碳基化学品等<sup>[8-9]</sup>。CO<sub>2</sub>的资源化利用可以将CO<sub>2</sub>和氢气(H<sub>2</sub>)转化为一氧化碳(CO)、甲酸(HCOOH)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)等含碳化合物。在工业中,这些含碳化合物是非常重要的碳基资源,在众多工业领域(橡胶、医药、冶金、储氢材料的制备)等方面具有广泛的用途<sup>[10-11]</sup>。然而,传统的工业制备方法具有耗能高、成本高、原料难得、污染严重等缺点<sup>[12-13]</sup>。因此,寻找并开发一种新型的制备方式将CO<sub>2</sub>转化为高附加值的含碳化合物非常必要。

CO<sub>2</sub>转化为碳基化学品的方式主要包括物理

转化、生物化学转化、光催化、电催化和热催化等。电催化CO<sub>2</sub>还原反应是一种清洁、高效的过程,该过程利用电能激活CO<sub>2</sub>,在催化剂表面形成CO<sub>2</sub><sup>-</sup>,然后转移电子(e<sup>-</sup>)和质子(H<sup>+</sup>)进而导致各种中间体和产物的形成。但电催化还原CO<sub>2</sub>受到低选择性、低法拉第效率(FE)、有限电流密度、大过电位、反应能垒高等限制<sup>[14]</sup>。传统的热催化利用热能作为唯一的能量来源,催化CO<sub>2</sub>加氢反应的进行,其转化率和目标产物都比较高。但热催化通常是在高温(>200℃)高压(>10 MPa)下进行的,具有能耗高等缺点,催化剂在高温下也会存在活性位点失活的问题<sup>[15]</sup>。相比于热催化,光催化利用可再生能源——太阳能作为能量来源,具有能耗低、反应条件温和等优势。然而,大多数半导体光催化剂的带隙较宽(通常大于3 eV),催化剂只能吸收紫外光,而紫外光仅占太阳光的5%左右;这也在理论上阻碍了红外光( $h\nu < 1.55$  eV,占太阳光的52%左右)的利用<sup>[16]</sup>。因此光催化存在太阳能利用率低的缺点<sup>[17]</sup>。除此之外,太阳能具有广谱、广域、低能量密度和间歇性的特点,无法实现持续的高强度能量输出。因此,要实现太阳能的高效利用,必须将光能高效转化为其它形式的能量再利用<sup>[18]</sup>。

基于以上光催化和热催化的特点,提出了一种新型还原CO<sub>2</sub>的催化方法——光热催化。按照反应本质的不同,可以将光热催化分为三种形式:光辅助热催化、热辅助光催化以及光热耦合催化<sup>[19]</sup>。光辅助热催化反应的主要反应机理是热化学途径,类似于传统的热催化<sup>[20]</sup>,太阳能通过提高催化剂的表面局部温度来加速反应的进行<sup>[21]</sup>;该过程没有光生电子-空穴的产生,相对于传统的热催化在利用太阳

能资源和节省能耗方面有突出的优点。热辅助光催化反应涉及光催化剂的载流子的产生和转移,热能对降低光催化反应的表观活化能起辅助作用,有利于光生电荷的分离和运输<sup>[22]</sup>;光热耦合催化是热化学和光化学共同作用的结果,光和热的协同作用共同促进反应的进行<sup>[23]</sup>。在这种情况下催化剂的活性超过了单一光催化和热催化过程的总和。在光热催化过程中,热量可以由光热材料(自热)和外部辅助加热产生。近年来,使用具有全光谱吸收的催化剂收集太阳能,在光照射下实现光热效应的光致热催化(自热)受到了重点关注。光热效应可以通过热化学途径或光化学途径调节催化过程。在热化学途径中,光热催化体系可以在入射光照射下将吸收的光子能量转化为热能,热能可以促进电荷载流子的转移并提高催化活性;在光化学途径中,光激发的“热”载流子可以在光照射下产生,然后参与催化反应<sup>[24]</sup>。综上所述,光致热催化中的光和热效应可以单独或共同作用。

光致热催化是一种极具前景的 CO<sub>2</sub> 还原技术,光致热催化在化工领域具有广泛的应用,其中包括 CO<sub>2</sub> 加氢制备含碳化合物、逆水煤气变换反应(reverse water gas shift, RWGS)等<sup>[25]</sup>。光致热催化通过吸收太阳光来激发热化学和光化学过程的结合,从而协调推进催化反应的进行。相较于单独的热催化和光催化来说,光致热催化克服了热催化能耗高的缺点,不再局限于只利用高能量的紫外光或部分可见光,能够利用整个太阳光光谱的能量。目前,提升转化速率、产物的选择性、探讨和优化反应机理以及光和热的协同作用已成为诸多学者关注的热点<sup>[26-28]</sup>。本文着重综述了光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 制备 C1 化合物的相关内容,以热力学和反应路径为着手点,详细地总结了外部条件对光热效应的影响以及提升光热效应的催化剂的改性策略等方面的内容。

## 1 光致热催化的定义、优势、原理

### 1.1 光致热催化的定义、优势

光致热催化可以理解为由光催化的热加速与热催化的光增强统一的过程<sup>[29]</sup>。传统的光热耦合催化需要外界提供热源以达到反应体系所需要的温度,然而,热量在传递的过程中可能会通过对流等方式损失,存在能耗高、传热损失大、基础设施复杂等缺点。光致热催化无需额外的能量输入,利用太阳能作为唯一的能源载体同时实现光激发与热转换,仅

通过催化剂将吸收的光能转化为热量并直接作用于材料本身<sup>[30]</sup>,达到光致热的效果。光不仅在反应过程充当热源,而且还能激发电子-空穴对的形成;热有助于催化反应中反应温度的提高,从而加强了对反应物和中间体的吸附,降低了活化能。光致热催化因其独特的优势近年来受到了广泛研究<sup>[31]</sup>。BAI et al<sup>[32]</sup>采用分子前驱体水解工艺合成了 Bi/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> 复合材料,研究了太阳光诱导的半金属 Bi 介导的 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> 的光致热催化作用。在模拟太阳光(UV-Vis-IR)的照射下,当  $n(\text{Bi}) : n(\text{I}) = 1.95 : 1$  时,其产物产量增加到  $40.02 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $7.19 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,在无外加热源的情况下,反应体系温度可达 80 °C 左右,光能到化学能(LTCE)的转换效率为  $80.2 \times 10^{-6}$ ,是未经 UV-Vis-IR 照射的 ( $1.17 \times 10^{-6}$ ) 的 68.55 倍, Bi/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> 光致热催化活性的显著增强可归因于 Bi 纳米粒子的光热效应。然而,光致热反应体系中唯一的能量来源于光能转化的热能,一方面,该反应对催化剂本身的要求较高,该类催化剂需要能够吸收除了紫外光之外的可以致热的可见光和红外光,且需要有较好的光热转化能力以及储存热量的能力<sup>[33]</sup>;另一方面,太阳能的转化效率低,阻碍了光致热催化规模化应用<sup>[34]</sup>。

### 1.2 光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 的原理

光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 制含碳化合物的原理如图 1 所示。在整个光致热催化过程中,当太阳光照射到催化剂表面上时,大于半导体催化剂禁带宽度的能量会激发光热催化剂产生光生电子-空穴对,被激发的电子从价带(VB)跃迁到导带(CB),VB 中留下等量的空穴。对于光致热催化反应来说,催化剂吸收的太阳光还可以转化为热能,热能引起晶格振动产生热电子,在热的作用下,光生电子和热电子加快转移到催化剂表面的活性位点参与催化反应。根据不同的电子转移数目和还原电势(见表 1)将 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>3</sub>OH、HCHO、CH<sub>4</sub> 和 HCOOH 等有机

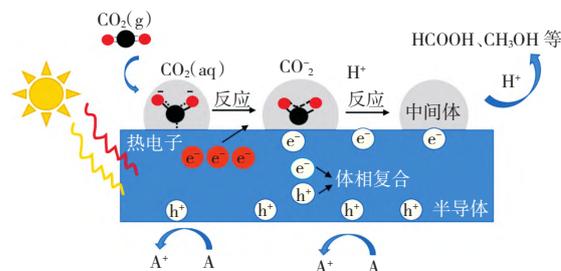


图 1 光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub>

化合物。电子和空穴的分离与复合直接竞争,电荷分离的程度取决于载流子寿命、复合速率、催化剂尺寸和材料表面性质等参数<sup>[35]</sup>。反应完成后,反应产物的解吸极其重要,这将会影响产物的产率以及催化剂的活性<sup>[36]</sup>。

表 1 CO<sub>2</sub> 不同还原产物的电子转移数目及还原电势 (pH=7, 25 °C, 1 atm)<sup>[37]</sup>

Table 1 Electron transfer numbers and reduction potentials of different reduction products of CO<sub>2</sub> (pH=7, 25 °C, 1 atm)<sup>[37]</sup>

反应	$E_{\text{redox}}^0$ (vs NHE)/V
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1.9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24

## 2 CO<sub>2</sub> 加氢制备含碳化合物的热力学分析

光致热催化还原 CO<sub>2</sub> 的第一个要求是满足不同产物的热力学条件,即催化剂 CB 底部的电位必须比 CO<sub>2</sub> 的还原产物电位负。如表 1 所示,在标准状态下,在形成第一步 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中间体时,需要 -1.9 V(vs NHE)的负电势,这是涉及一个电子转移的速率决速步骤,理论上这是由于将 CO<sub>2</sub> 分子的中心碳原子的杂化方式从 sp<sup>2</sup> 变为 sp<sup>3</sup> 所导致的<sup>[38]</sup>。除此之外,CO<sub>2</sub> 分子结构具有很强的惰性,其键能高达 750 kJ/mol<sup>[18]</sup>,因此,需要将热力学上稳定的 CO<sub>2</sub> 分子进行活化。大多数反应都是自发进行的反应,但 CO<sub>2</sub> 加氢制备甲酸是吉布斯自由能大于 0 的反应<sup>[39]</sup>,如表 2 所示。该反应在热力学上不可行,需要克服热力学上的障碍,并且该反应涉及从气相到液相的相转变,因此,该反应难以自发进行。适当地加入水等极性溶剂是一种有效活化 CO<sub>2</sub> 的措施,加入水等极性溶剂产生溶剂化效应,溶剂影响反应规律和作用本质,能够加快 CO<sub>2</sub> 分子的活化,降低反应的吉布斯自由能,使反应正向进行。SONG et al<sup>[40]</sup> 研究发现,反应所使用的溶剂极性越大,CO<sub>2</sub> 的转化率越高。且大多数活化 CO<sub>2</sub> 的反应都在碱性或中性条件下发生,在酸性条件下会产生 H<sub>2</sub>,在碱性或中性条件下 CO<sub>2</sub> 被活化生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 或 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。有数据表明,热量也是加速 CO<sub>2</sub> 吸附活化的驱动力之一<sup>[31]</sup>。对于 CO<sub>2</sub> 还原制备甲酸的反应来说,当在反应体系中添加氨等碱性物质时,气相反应中甲酸对碱的放热质子化反应提供了足够的能量,使反应能自发进行,反应的吉布斯自由能转变为

-4 kJ/mol,这是在气相中进行的结果。BURGESS et al<sup>[41]</sup> 用水代替四氢呋喃作为溶剂,当反应在水相中进行,在碱物质的作用下,反应的吉布斯自由能转变为 -35.4 kJ/mol。两者的差异是因为在无水的条件下,甲酸去质子化与碱反应生成甲酸的衍生物,从热力学角度来看该条件下甲酸去质子化传递的反应焓太少( $\Delta H_0 = -28.1$  kJ/mol),当在水相中驱动反应时,甲酸去质子化提供的反应焓变( $\Delta H_0 = -43$  kJ/mol)足以使反应转变为一个自发进行的反应<sup>[42]</sup>。总的来说,快速催化的关键是甲酸去质子化,从而再生活性氢化物供体。许多具有高活性的金属,如铱(Ir)、钯(Pd)<sup>[43-45]</sup> 已被报道和描述,这些催化剂体系与水相和碱结合,推动反应向前生成稳定的甲酸或甲酸的衍生物(甲酸盐或酯)。

除此之外,根据 Kirchhoff 定律和吉布斯自由能的定义式,反应焓变和反应的吉布斯自由能与温度直接相关,因此,调控反应温度也可以在一定程度上影响反应的焓变和吉布斯自由能。

表 2 部分 CO<sub>2</sub> 加氢反应体系的热力学参数<sup>[46]</sup>

Table 2 Thermodynamic parameters of partial CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction systems<sup>[46]</sup>

反应	$\Delta H_0 /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_0 /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$	-31.0	+34.3
$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-137.8	-10.7
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-259.9	-132.4
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-264.9	-38.0

## 3 反应路径及产物选择性的调控

CO<sub>2</sub> 还原反应由于涉及多步电子转移、加氢等过程,因此,其反应路径具有复杂性和随机性。通过转移不同数目的电子可以合成 CO、HCOOH、CH<sub>3</sub>OH、CH<sub>4</sub> 等多种 C1 化合物。每个反应都是由许多个基元反应组成,探究反应路径,找出限速步骤,有助于设计合成促进反应正向进行的活性位点。FENG et al<sup>[47]</sup> 利用扩散反射红外傅里叶变换光谱质谱(DRIFTS-MS)来探究其反应过程中甲酸的生成对合成目标产物甲醇的影响。结果表明,CO<sub>2</sub> 吸附在 ZnZrO<sub>x</sub> 催化剂上的主要物种是在非对称(Zn-O-Zr)位点上形成的双齿碳酸盐。Zn 位点上活性氢不仅促进了碳酸盐形成甲酸,而且还促进了甲酸向甲氧基物种的转化,后者是甲醇产生的关键。通过研究反应路径,确定了非对称位点促进的 H<sub>2</sub> 离解和甲酸向甲氧基物种的转化是提高甲醇生成性能的关键。因此,探究影响反应路径的因素以及调控反应中间体的形成有利于提高产物的选择性。

### 3.1 CO<sub>2</sub> 的三种吸附模式

由于 CO<sub>2</sub> 的溶解度低,CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附是后续还原步骤和抑制竞争性析氢反应(HER)的先决条件。CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在催化剂表面不同的结合模式会生成不同的中间体,进而决定着不同的反应路径,得到不同的还原产物<sup>[48]</sup>。光致热催化 CO<sub>2</sub> 还原过程中,第一步生成的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与催化剂表面的配位模式取决于催化材料表面的原子状态和性质。产物选择性是光热催化还原 CO<sub>2</sub> 过程中的一个重要问题,它可能受到催化剂、反应条件和热力学还原势的影响。除了消耗不同数量的电子和质子外,生成的不同中间体为控制最终产物提供了途径与机会<sup>[49]</sup>。早期研究者们<sup>[50]</sup>总结了 CO<sub>2</sub> 生成 C1 化学品可能的反应途径,即甲醛途径、二氧化碳途径、乙二醛途径。CO<sub>2</sub> 的三种吸附模式如图 2 所示,CO<sub>2</sub> 分子中的 O 原子含有孤对电子,可以结合到表面的路易斯酸形成双齿氧配位,如图 2(a)所示,两个 O 原子双齿配位有利于 H 进攻 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 上的 C,生成 HCOO<sup>-</sup> 离子,HCOO<sup>-</sup> 被认为是甲醛途径的中间体,只有当 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 通过 O 与表面的金属离子结合时,才可以进一步生成 HCOO<sup>-</sup><sup>[51]</sup>。带正电的 C 原子具有路易斯酸的性质,因此,可以结合催化剂表面路易斯碱中心的电子,形成<sup>\*</sup>COOH 物种,如图 2(b)所示;<sup>\*</sup>COOH 物种是生成 CO 的关键中间体,CO 是二氧化碳途径的关键中间体<sup>[48]</sup>。第三种吸附模式为 CO<sub>2</sub> 分子中的 O 原子和 C 原子可以分别作为电子给体和电子受体,所形成的混合配位结构如图 2(c)所示<sup>[52-53]</sup>。

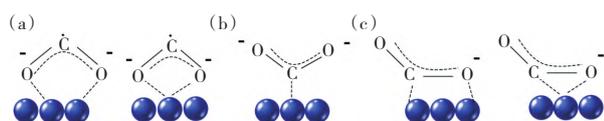


图 2 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的三种不同的吸附模式<sup>[53]</sup>

Fig. 2 Three different adsorption modes of CO<sub>2</sub> on catalyst surface<sup>[53]</sup>

### 3.2 CO<sub>2</sub> 还原生成 HCOOH 和 CO 的反应路径

在所有可能的 C1 产物中,由 2e<sup>-</sup> 转移生成的 CO 和 HCOOH 的反应较为简单,在动力学上是可行的。如 3.1 节所述,HCOOH 和 CO 是大多数后续多电子产物的关键中间体,比如 CH<sub>3</sub>OH 的合成路径主要为甲酸盐物种路径(CO<sub>2</sub> → HCOO<sup>\*</sup> → HCOOH<sup>\*</sup>/H<sub>2</sub>COO<sup>\*</sup> → H<sub>2</sub>COOH<sup>\*</sup>/H<sub>2</sub>CO<sup>\*</sup> → H<sub>3</sub>CO<sup>\*</sup> → CH<sub>3</sub>OH),CH<sub>4</sub> 的合成路径主要为甲醛反应路径(CO<sub>2</sub> → HCOOH → HCHO → CH<sub>3</sub>OH → CH<sub>4</sub>)。然而,HCOOH 和 CO 都是 2e<sup>-</sup> 转移生成的

产物,两者的生成具有竞争性,因此,调控反应路径提高 HCOOH 或 CO 的选择性有助于后续多电子产物的生成。通过原位光谱等方式测定中间产物的组成进而推测其反应路径<sup>[54]</sup>。HCOOH 的形成可以通过三种不同的途径发生,第一种通过将 CO<sub>2</sub> 插入金属氢键或者直接结合溶液中的 H<sup>+</sup> 直接质子化,其中形成的中间体通过氧原子以单齿或双齿方式与催化剂表面结合(图 3a)<sup>[55-57]</sup>,进而在催化剂表面生成 HCOOH;第二种是由 HCOO<sup>\*</sup> 或 OCHO<sup>\*</sup> (取决于 CO<sub>2</sub> 不同的吸附模式)演化而来,这是由吸附在催化剂表面的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 阴离子自由基加氢产生的(图 3b)<sup>[57-59]</sup>。第三种是表面羟基与 CO<sub>2</sub> 反应在催化剂表面形成甲酸酯(盐)(图 3c)<sup>[60]</sup>,通过酸化等方式从甲酸的衍生物里分离出甲酸。

<sup>\*</sup>COOH 是生成 CO 的重要中间体,CO<sub>2</sub> 一步偶联形成<sup>\*</sup>COOH,然后进行加氢反应生成<sup>\*</sup>CO,当<sup>\*</sup>CO 与催化剂表面结合能较弱时,<sup>\*</sup>CO 从催化剂表面解吸放出 CO(图 3d)<sup>[55-57]</sup>。

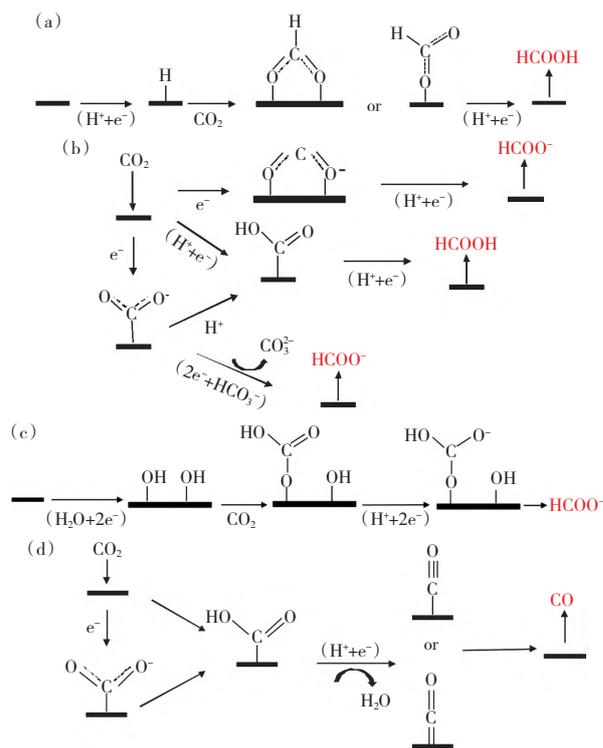


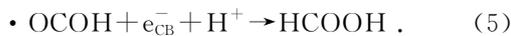
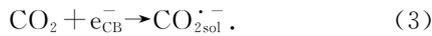
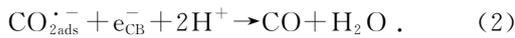
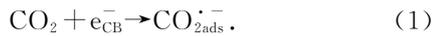
图 3 CO<sub>2</sub> 还原为 HCOO<sup>-</sup> 或 HCOOH、CO 的可能反应路径<sup>[56]</sup>

Fig. 3 Possible Reaction Pathways for the Reduction of CO<sub>2</sub> to HCOO<sup>-</sup> or HCOOH、CO<sup>[56]</sup>

### 3.3 HCOOH 和 CO 选择性的调控

综上所述,可以通过调控 CO<sub>2</sub> 的吸附模式来改变反应中间体的形成进而控制 HCOOH 和 CO 的选择性。ZHANG et al<sup>[61]</sup>采用不同的还原气氛分别处理锐钛矿 TiO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub> 在不同气氛处理的 TiO<sub>2</sub>

上的吸附模式不同,因此产物也会有所不同。5%  $H_2/Ar$  处理的  $TiO_2$  上生成  $HCOOH$ , 纯  $Ar$  处理的  $TiO_2$  上生成  $CO$ . 这源于氢化过的  $TiO_2$  会形成类氢化物  $Ti-H-Ti$  位点, 氢化物向吸附的  $CO_2$  转移, 改变  $CO_2$  的吸附模式, 形成  $C-H$  键, 进而优先生成  $HCOOH$ . 除此之外, 通过调研文献发现, 在液相反应体系中, 溶剂的极性高低可以控制  $CO_2^-$  的最终生成产物。在低极性溶剂中, 如四氯化碳 ( $CCl_4$ ) 或二氯甲烷 ( $CH_2Cl_2$ ) 中,  $CO_2$  由于溶剂化不良可能在催化剂表面被强烈吸附, 形成  $H_2O$  和  $CO$ , 如公式(1)和(2)所示; 在高极性溶剂(如水)中,  $CO_2$  分子被溶剂分子稳定, 导致与光催化剂表面的相互作用较弱, 经过质子化进一步转化为甲酸<sup>[62-65]</sup>, 如公式(3)、(4)、(5)所示<sup>[66]</sup>。目前, 关于调控  $HCOOH$  和  $CO$  的选择性策略研究主要集中在改变  $CO_2$  的吸附模式和溶剂的极性等方面。关于降低  $HCOOH$  的生成能垒或活化能等方面的策略研究较少。



对于光致热催化还原  $CO_2$  反应来说, 通过光热耦合的协同作用, 可以降低某些催化体系中限速步骤的能垒, 从而改变反应中间体在催化剂表面的吸附行为, 进而表现出较高的活性和理想的选择性<sup>[67]</sup>。此外, 光能引起的催化剂电子结构的改变可以产生多种反应途径, 从而调节  $CO_2$  还原产物的分布<sup>[68]</sup>。LU et al<sup>[69]</sup> 采用水热法和光化学沉积法制备了一种用于光致热催化反应的  $Au/CeO_2$  纳米棒, 其反应活性高于纯热过程中的活性, 可以实现近 100% 的  $CO$  选择性。通过表征发现,  $Au$  纳米颗粒的等离子体共振效应 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 可以产生热量并释放高能热电子, 这些电子可以转移到吸附的  $H_2$  分子中并引起解离, 形成  $Au-H$  键。因此, 光热效应有助于克服  $H_2$  解离步骤中的能垒, 有利于  $CO_2$  加氢生成  $CO$ 。ZHAO et al<sup>[70]</sup> 采用浸渍法制得  $Pt/Al_2O_3$  催化剂并用于光热催化  $CO_2$  加氢反应, 通过原位漫反射红外光谱 (Operando Drifts) 和密度泛函理论计算 (DFT) 分析得出  $CO$  气体分子从  $Pt$  纳米颗粒上的脱附过程是该反应的重要步骤。在模拟太阳光线的条件下,

光热效应的产生可以引起明显的  $CO$  分子吸附位点的转移, 促进活性位点  $Pt$  的充分暴露, 从而促进  $CO_2$  加氢反应的进行。综上所述, 光热效应的产生会影响  $CO_2$  的转化率和产物的选择性。因此, 探究影响光热效应的因素以及提高光热效应的策略有助于改善光致热催化反应。

## 4 催化剂光致热催化性能的提升策略

### 4.1 影响光热效应的因素

光热效应是指当太阳光照射在催化剂表面时, 催化剂通过吸收太阳光将部分太阳能转化为热能来利用, 进而提高反应温度的一个过程<sup>[31]</sup>。光致热催化的本质是光驱动的产热反应过程, 因此, 提升光化学性能和热化学性能有助于促进光致热催化反应的发生, 为了最大程度地利用光热效应, 下面将着重总结提升热化学性能的措施。选择合适的催化剂以及反应条件, 可以提高  $CO_2$  的转化率和产物的选择性, 加快反应速率。首先, 明确影响光热效应的因素是提高光热效应的先决步骤。

#### 4.1.1 光响应范围

已有实验报道证明, 全太阳光谱中的紫外光相对于可见光和红外光来说具有较弱的致热能力。因此, 要想通过吸收太阳光达到反应体系所需要的温度, 必须拓宽催化剂的光响应范围。GAO et al<sup>[71]</sup> 以  $Fe_3C_2$  催化剂为例研究了光波长与热转换温度的关系, 如图 4(a) 所示, 平衡温度由高到低依次为全光谱 > 可见光-红外光 > 可见光 > 紫外光, 在太阳光的照射下, 60 s 内  $Fe_3C_2$  表面温度达到约 400 °C,  $Fe_3C_2$  局部温度的显著升高是由于等离子体带的激发和随之产生的快速热弛豫, 可以为克服反应势垒提供能量。LIU et al<sup>[72]</sup> 也研究了光照波长与转换温度的关系,  $Pt/P25$  催化剂的平衡温度与波长之间的关系与 GAO et al<sup>[71]</sup> 的研究一致, 如图 4(b) 所示。由此可见, 太阳光中的可见光和红外光都具有良好的热效应, 因此利用可见-红外光热效应已成为光致热催化的重点和关键。全太阳光谱中的光热效应归因于催化剂吸收可见-红外光, 在光的照射下引起晶格振动, 将光子的能量转化为热能<sup>[73]</sup>。总而言之, 拓宽催化剂的光响应范围, 是提升光致热效应的关键。然而, 太阳光的转化效率较低、不同反应对光波长的要求较为苛刻, 如何将所吸收的太阳光最大程度地转化为化学能是未来研究的重点。

#### 4.1.2 光照强度

通过调研文献发现, 光照强度与平衡温度之间

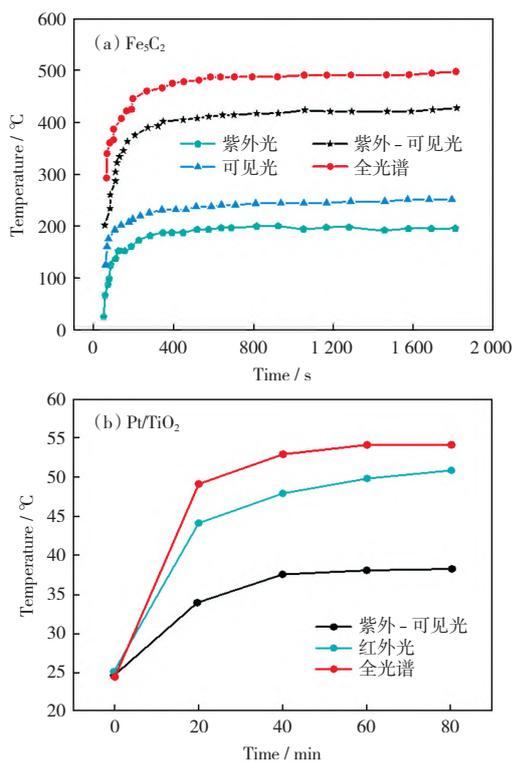


图 4 (a) Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的表面温度变化 (b) Pt/TiO<sub>2</sub> 在不同光源照射下的表面温度变化<sup>[71]</sup>

Fig. 4 (a) Surface temperature changes of Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (b) Surface temperature changes of Pt/TiO<sub>2</sub> under different light sources<sup>[71]</sup>

存在一定的线性关系。LIU et al<sup>[74]</sup> 研究了非晶硼材料的光热效应,不同光照强度的光照射后温度变化如图 5(a)所示,光照 10 分钟后,观察到样品的温度瞬间显著升高,随着光照强度的不断增强,太阳光输入到催化剂表面的能量不断增加,光热平衡温度也逐渐升高,光照强度与温度之间几乎呈线性关系。此外,我们还发现反应速率与光照强度之间存在很强的线性关系,如图 5(b)所示。随着光照强度的不断增强,CO 的生成速率逐渐递增<sup>[75]</sup>,这可能是由于随着光照强度的增强,催化剂表面所接受的可见光的光通量变大,能够激发更多的光生电子并产生更多的热电子,又由于光致热催化还原反应是电子驱动的过程,因此,光催化速率与光照强度之间存在线性关系。因此,在考虑经济、易于工业化的情况下,适当地提高光照强度有利于提升光热效应并加快反应速率。

目前,实验室中所采用的光源通常为 300 W 的氙灯,可以通过仪器控制调节光电流密度来改变光照强度的强弱。但是很少有实验在真实太阳光下进行,实验室条件下改变光照强度的方法在工业中难以应用。在工业生产中,可以采用太阳能集热器进行太阳能的高度利用,即太阳辐射集中在点状或线

状太阳能集热器上,以产生高温热能。使用较多的是聚光器,如抛物线槽和蝶形聚光器,但这些聚光器需要高精度的支撑和复杂的跟踪太阳系统,其成本和复杂性阻碍了其进一步应用。ZHANG et al<sup>[76]</sup> 提出了由二维纳米结构阵列组成的平面超构透镜可以通过精确布置口径场的相位分布来人为设计入射光的频率色散和角度色散,有望实现高效的太阳能聚光,以提高光照强度。

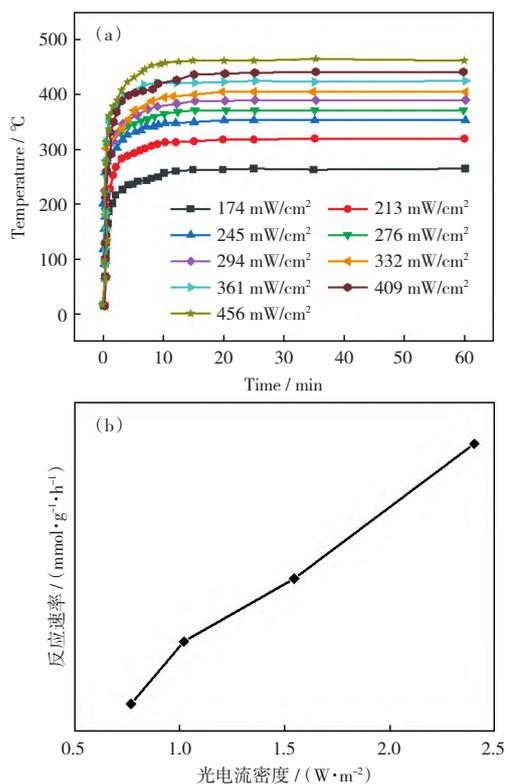


图 5 (a) 硼催化剂的表面温度 (b) 不同光照强度下 Cu<sub>10</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 CO 生成速率<sup>[74]</sup>

Fig. 5 (a) the surface temperatures of the boron catalyst (b) CO generation rates of Cu<sub>10</sub>/TiO<sub>2</sub> under different light intensities<sup>[74]</sup>

#### 4.1.3 催化剂的储热和抗反射能力

改善催化剂的光收集能力以及储热能力是提高光热效应的潜在手段之一。在光致热催化还原反应中,光的其中一个作用是产生热量,热量是光致热催化还原反应中必不可少的一个因素。为了充分利用热量,必须最大限度地降低热量的损失,热量的损失会降低催化还原反应速率。因此,所使用的催化剂应该具有良好光吸收能力以及储热能力。HOCH et al<sup>[77]</sup> 报道了一种杂化催化剂,该催化剂由 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(OH)<sub>y</sub> 均匀包裹的垂直定向硅纳米线(SiNW)载体组成,由于 SiNW 支架的增强作用,减小了催化剂内部热量的反射损失,如图 6 所示,增强了 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>(OH)<sub>y</sub> 的光捕获能力,CO 的最大生成

速率约为  $22 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 光催化转化率增加了约 6 倍。

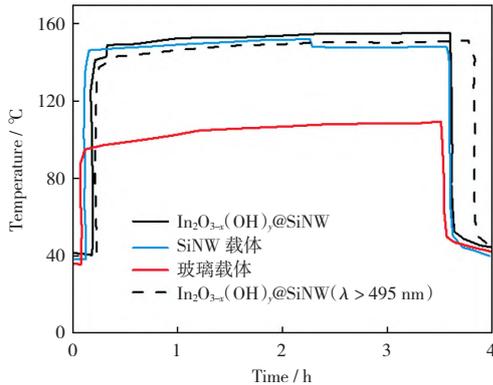


图 6 不同催化剂在太阳光照射下的温度变化趋势图<sup>[77]</sup>  
Fig. 6 Temperature variation trends of different catalysts under sunlight irradiation<sup>[77]</sup>

#### 4.1.4 LSPR 效应对光热效应的影响

LSPR 效应通常发生在等离子体金属纳米粒子 (Au、Ag、Cu 等) 上。也有报道称, 当金属氧化物表面电子浓度量级达到和金属相当的量级时, 也会产生 LSPR 效应<sup>[78]</sup>。LSPR 效应的优点在于在释放热量的同时还可以释放出高能热电子, 诱导产生强烈的局域电场, 进而激活非极性分子, 促进反应的进行<sup>[79]</sup>。大量实验证明 LSPR 效应增强光催化性能的机制主要包括: 光散射效应、热电子效应、局域电子增强效应和光热效应四种<sup>[74]</sup>。因此, 利用 LSPR 效应在全太阳光谱中进行光致热催化是一种较好的改进。LSPR 效应原理图如图 7 所示<sup>[80]</sup>, 当入射光照射在 Pd、Cu、Ag 等金属纳米颗粒上时, 入射光与金属纳米颗粒中电子的整体振动频率相匹配, 使电子被激发产生集体振荡, 局部电场增强, 光吸收范围大大增加。在一定的时间尺度内, 等离子体通过电子表面散射等方式产生高能热电子, 高能热电子将动能重新分配到整个纳米结构中<sup>[81]</sup>。影响 LSPR 效应的因素主要有颗粒尺寸、颗粒形貌、颗粒结构、金属的带间跃迁等。毛雯菲等<sup>[82]</sup>研究了金 (Au) 纳米胶体的不同尺寸对 LSPR 性质的影响。随着纳米粒子尺寸的改变, 其表面等离子共振峰发生明显的变化。对于尺寸较小的粒子, LSPR 效应较好, 随着粒径尺寸的增加, 散射逐渐变成主要部分<sup>[83]</sup>。改变颗粒的形貌也会影响 LSPR 效应, 比如 2~50 nm 的 Au 纳米球在 520 nm 处出现等离子共振峰, 当 Au 纳米球变成纳米棒时, 会出现两个不同的等离子共振峰, 分别是纳米棒短轴和长轴激发所致, 通过改变纳米棒的长径比, 可以改变其出峰位置<sup>[84]</sup>。HALAS<sup>[85]</sup>研究了带间跃迁对三种金属 (Ag、Au、

Cu) LSPR 效应的影响。实验证明, 金属自身的带间跃迁会干扰 LSPR 效应的出峰位置, 会导致峰值变小。影响 LSPR 效应的因素有多种, 研究者们通过多种手段来对催化剂进行改性进而增强 LSPR 效应, 主要包括金属掺杂、异质结、核壳结构等。但对于 LSPR 内在机理的了解尚不深入, 目前已有的机理是基于特定材料和体系提出的, 对于光催化复杂的机理需要进一步研究, 这将有助于设计高效的光催化剂。

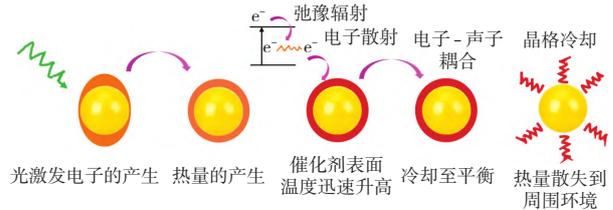


图 7 局部表面等离子体共振效应实现了光驱动的热过程<sup>[80]</sup>  
Fig. 7 Local surface plasmon resonance effect realizes light-driven thermal process<sup>[80]</sup>

#### 4.2 提高光热效应的催化剂改性策略

光致热催化还原  $\text{CO}_2$  包括三个关键的步骤: 太阳光的吸收、电子的转移、 $\text{CO}_2$  的催化还原。在第三步中需要添加催化剂来促进反应的进行, 光热催化剂可分为贵金属基催化剂和无贵金属基催化剂, 这些催化剂都被广泛应用于提高  $\text{CO}_2$  还原产物的选择性, 暴露的不同晶面、颗粒大小等对  $\text{CO}_2$  还原的活性和选择性都有很大影响。在光致热催化反应中, 由于仅通过催化剂对光吸收获得能量, 因此, 降低热量通过热对流和热传导等形式损失到周围环境、提高热量从催化剂表面到反应物的传热效率是至关重要的, 这就要求所使用的催化剂具有较大的比表面积、高导热系数等优势<sup>[86]</sup>。文献中已经报道过的催化剂改性措施主要包括引入缺陷或氧空位对催化剂进行修饰、负载金属/非金属、半导体耦合改变催化剂的带隙宽度等方法来增强催化剂的光热效应。目前已有的部分光致热催化体系所用的催化剂总结如表 3 所示<sup>[32,71,87-96]</sup>。

##### 4.2.1 富含氧空位型催化剂

传统的半导体光催化剂由于带隙较宽对太阳光的吸收具有局限性, 因此其光致热效应较差, 常见的半导体催化剂能带结构如图 8 所示。据文献报道, 具备氧空位 ( $\text{O}_v$ ) 等缺陷型半导体催化剂大多都具有良好的光热效应且氧空位可以有效促进光致热催化反应<sup>[97]</sup>。LI et al<sup>[97]</sup>将热耦合到光电导率测量中, 已经证明了  $\text{O}_v\text{-TiO}_2$  在  $\text{CO}_2$  气氛中显示出光电导率的快速衰减, 而在  $\text{N}_2$  气氛中显示出光电导率

表 3 部分光致热催化体系总结  
Table 3 Summary of some photothermal catalytic systems

光热催化剂/材料	改性方法	光源条件	平衡温度/ °C	产物产率	光响应范围	参考文献
Ru@FL-LDHs	金属掺杂	300 W 氙灯 照射时间:60 min	350	CH <sub>4</sub> :230 mol·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	UV-Vis-IR	[87]
Fe <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	O 原子修饰	300 W 氙灯 光照强度:39 kW/m <sup>2</sup>	490	n(烯烃)/n(链烷烃)=10:9 CO 转化率>49%	400~1 200 nm	[71]
TiO <sub>2</sub> -G	石墨烯掺杂	300 W 氙灯 光照强度:4.38 kW/m <sup>2</sup>	58.9	CH <sub>4</sub> :26.7 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> CO:5.2 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	400~800 nm	[88]
Bi/Bi <sub>4</sub> O <sub>5</sub> I <sub>2</sub>	半金属掺杂	300 W 氙灯	75	CH <sub>4</sub> :7.19 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> CO:40.02 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[32]
Pt/CeO <sub>2</sub>	贵金属掺杂	500 W 氙灯 光照强度:4.13 kW/m <sup>2</sup>	120	—	420~690 nm	[89]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	加氢	300 W 氙灯 光照强度:2.05 kW/m <sup>2</sup>	222	CO 选择性为 100%、 CO <sub>2</sub> 转化率为 11.3 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[90]
Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> S/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	富含氧空位的异质结	800 nm 激光照射 光照强度:60 kW/m <sup>2</sup> 照射时间:10 min	51.9	—	400~1 000 nm	[91]
MoO <sub>3-x</sub> @ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	S 型核壳异质结	300 W 氙灯	179	CO:4.65 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> :28.3 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[92]
NiO <sub>x</sub> /Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	富含氧空位的异质结	808 nm 近红外光 光照强度:1.8 mW/cm <sup>2</sup>	134.1	CH <sub>4</sub> :32.3 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[93]
Bi/TiO <sub>2</sub>	金属掺杂	300 W 氙灯	—	CO:94.43 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[94]
Cu/ZnO-ZrO <sub>2</sub>	金属掺杂	300 W 氙灯	—	CH <sub>3</sub> OH: 4 978.87 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[95]
Ovs-Au/TiO <sub>2</sub>	氧空位、金属掺杂	300 W 氙灯 光照强度为:0.72 W/cm <sup>2</sup>	—	CO:6.71 mmol·g <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> :10.07 mmol·g <sup>-1</sup>	UV-Vis-IR	[96]

注:LDHs 为层状双氢氧化物;TiO<sub>2</sub>-G 为二氧化钛-石墨烯复合材料

的缓慢衰减,这证明了光热耦合有助于在 O<sub>v</sub> 表面释放电子并促进电子转移到 CO<sub>2</sub>,表明了氧空位的高光热催化性能。QI et al<sup>[98]</sup> 利用电子的约束和超薄区表面原子的高暴露,采用光致缺陷工程技术制备出了超薄二维黑色 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> 纳米片,在太阳光的照射下,氧空位能够定位电子,激活 CO<sub>2</sub> 气体分子,稳定反应中间体,表现出强烈的光致热催化作用,CO 的最大产率为 103.21 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,CO 生成选择性接近统一。光照 10 分钟左右时,In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> 纳米片表面已经超过 300 °C,具有良好的光热转换能力。DENG et al<sup>[99]</sup> 制备了具有氧缺陷的 WO<sub>3-x</sub> 纳米片,其含有氧空位并具有优异的光热转换效率,在模拟太阳光的条件下进行反应,光照 5 分钟时,

WO<sub>3-x</sub> 纳米片表面的温度可达到 175 °C 左右,反应 4 h 后分别产生 15.1 μmol/g 的 CO 和 10 μmol/g 的 CH<sub>4</sub>,分别是 WO<sub>3</sub> 的 5.03 倍和 3.85 倍。该反应是光催化促进的热催化反应,引入氧空位,可以吸收可见光和红外光实现光致热效应,有利于反应的进行。

然而,在反应的过程当中,催化剂表面的氧空位会存在失活的现象,尽管反应在 H<sub>2</sub> 氛围中进行,但氧空位浓度的下降导致了反应活性下降。LI et al<sup>[100]</sup> 发现将金属 Ni 修饰在 O<sub>v</sub>-TiO<sub>2</sub> 上后,Ni 可以激活 H<sub>2</sub> 生成 H<sub>s</sub>,从而维持了 Ni/O<sub>v</sub>-TiO<sub>2</sub> 的氧空位浓度,解决了反应过程中的失活问题。氢还原处理法制备含有氧空位的催化剂是目前研究最广泛的

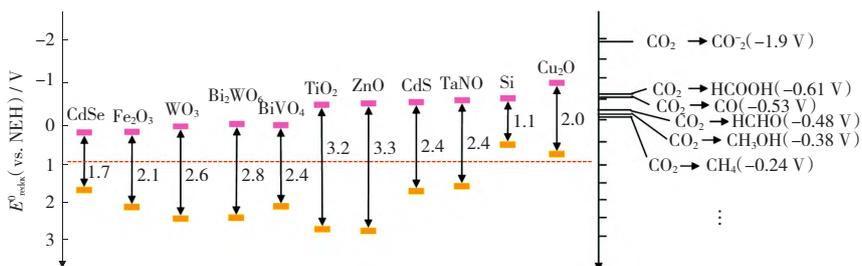


图 8 常见光催化剂的能带结构<sup>[18]</sup>

Fig. 8 Bandgaps of conventional photocatalysts<sup>[18]</sup>

方法,但该方法需在高温或高压条件下运行,具有操作复杂、耗时等缺点;化学还原剂作为活性溶液还原也是一种常见而有效的方法,但它受到氧空位含量相对较低的限制。因此,探索简便的大规模氧空位金属氧化物制备方法需要持续的研究。除此之外,目前关于氧空位如何参与反应过程的机理研究仍存在争议,采用更先进的研究工具来明确证明这一机制是该领域进一步发展的迫切需要。

在不引入助催化剂的条件下,还可以通过改变半导体催化剂的层状结构来改善其光催化效率。通过改变层状结构可以提高催化剂的比表面积进而改变其孔结构,形成大量的表面活性位点。郭立行等<sup>[101]</sup>采用模板法制备了空间层序多级结构的 TiO<sub>2</sub>。在太阳光的照射下,相比于无空间结构和商用的 TiO<sub>2</sub>,层序空间多孔 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性得到大幅度提高。这主要得益于该结构有利于促进 CO<sub>2</sub> 通过空隙与 TiO<sub>2</sub> 接触,加速了传质并提高了对太阳光的利用率。较为平滑的孔道缩短了电子迁移的时间,减少了电子和空穴的复合。

#### 4.2.2 金属/非金属掺杂型催化剂

##### 4.2.2.1 金属掺杂型催化剂

引入助催化剂将金属或者非金属负载到半导体催化剂上对其进行改性,金属/非金属掺杂可以定向调节催化剂的能带结构,有效改善催化剂的吸光性能,从而调高光热效应。

金属负载型催化剂主要分为贵金属负载型催化剂和非贵金属负载型催化剂。JIN et al<sup>[102]</sup>采用简单的浸渍法将贵金属 Pd 负载到 TiO<sub>2</sub> 上,合成的 Pd/TiO<sub>2</sub> 催化剂在光热还原碳酸氢盐生成甲酸的过程中表现出理想的催化活性。与 TiO<sub>2</sub> 相比,5% Pd/TiO<sub>2</sub> 在波长大于 400 nm 处的光吸收明显增强,带隙值为 2.79 eV(TiO<sub>2</sub> 带隙值为 2.97 eV),更窄的带隙意味着 Pd/TiO<sub>2</sub> 可以响应更宽波长的光,实现了光热效应的产生,从而提高了催化活性。由于 Pd/TiO<sub>2</sub> 出色的光热转换能力和高效的光利用率,5% Pd/TiO<sub>2</sub> 在光照的条件下光热转换效率高达 30.9%,甲酸的产率逐渐升高。这主要归因于 Pd 的 LSPR 效应引起的催化剂局部温度升高,局部温度的升高促进了反应速率和传质速率,Pd 还促进了空穴-电子对的分离,从而使参与反应的电子数增多,产物产率较高。MENG et al<sup>[103]</sup>研究发现,第 VIII 族金属(Ru、Rh、Ni、Co、Pd、Pt、Ir、Fe)催化剂可以用于高效生产太阳能燃料,这些纳米金属通常呈深灰色或黑色,它们具有比传统半导体光催化剂更强

的光吸收能力、独特的 H<sub>2</sub> 活化能力并表现出较强的光热效应。光热 CO<sub>2</sub> 转化的反应速率可以提高 1~2 个数量级。金属的负载可以有效地利用 LSPR 效应产生的光热效应;金属与半导体之间形成的肖特基势垒可以有效地分离电子-空穴对,降低了热电子与晶格中声子的碰撞进而提高了热电子的寿命。然而,金属与半导体界面间的肖特基势垒阻碍了大部分热电子的通过,仅有少部分能量较高的热电子才能够通过<sup>[78]</sup>。

非贵金属负载型催化剂在规模化应用中具有明显的成本和效率平衡优势,但其稳定性低于贵金属负载型催化剂<sup>[104]</sup>。为了实现催化剂稳定性和经济性的平衡,研究者们采用贵金属和非贵金属共掺杂的方法来促进反应的进行。SHANG et al<sup>[105]</sup>采用离子交换法生成 2% Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 共掺杂型催化剂,用来光热催化还原 CO<sub>2</sub> 制备 CH<sub>3</sub>OH。在相对温和的条件下,实现了 71.48 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 的产物产率,选择性达到了 91.71%,且产物稳定性较好(>3 h)。将 Pd 精确负载在 Cu 物种上有利于电子在 Cu 物种上的集合,表面电子密度的变化有利于 CO<sub>2</sub> 气体分子的吸附和活化。此外,通过离子交换法负载 Pd 构建了更多的 O<sub>v</sub>,O<sub>v</sub> 和双金属的负载改善了催化剂的可见光吸收和电荷分离,可见光的大范围吸收为反应提供更多的热量,促进反应的快速进行。

##### 4.2.2.2 非金属掺杂型催化剂

非金属掺杂型催化剂相比较于金属掺杂型催化剂,具有原料易得等优势。用非金属元素 N、C、F、S、P 等对半导体催化剂进行掺杂改性成为研究者们研究热点<sup>[106-108]</sup>。非金属掺杂是通过非金属元素取代晶格氧来实现的<sup>[109]</sup>。Asahi et al<sup>[110]</sup>和 Irie et al<sup>[111]</sup>已经证实 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 N 可以取代晶格氧的位置,在 TiO<sub>2</sub> 的 O<sub>2p</sub> 价带之上形成 n<sub>2p</sub> 孤立杂质能级,进而缩小了 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,从而扩大了光响应范围。HEFFNER<sup>[112]</sup>研究了 C 掺杂对于 TiO<sub>2</sub> 能带结构的影响。采用 DFT 计算方法观察到 C 原子可以取代 Ti 和 O 的位置,C 的取代在热力学上有利于 O 生成杂质态,导致间隙能(E<sub>g</sub>)降低,扩大了光响应范围,诱导的杂质也有利于捕获空穴和电子。C 原子的取代不仅产生了结构变化,而且改善了光学和电子行为。卤素元素掺杂是提高光热催化性能另一个关键的途径。近年来,F 掺杂受到了广泛的研究。然而,传统的掺杂方法通常不会达到所期望的可见光活性的增强<sup>[113]</sup>。XING et al<sup>[114]</sup>以氟

化铵(NH<sub>4</sub>F)和异丙醇为原料,通过简单的水热法合成了掺杂 F 的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。表面氟化和 Ti<sup>3+</sup> 的生成促进了可见光催化活性。

非金属掺杂型催化剂具有较好的可见光催化活性,但仍然存在以下限制:1) 非金属掺杂到体相内会形成大量的氧空位,过量的氧空位会形成电子-空穴对的复合中心;2) 非金属掺杂型催化剂的稳定性也是一个值得关注的问题。NOSAKA et al<sup>[115]</sup> 报道称,N 掺杂的光催化剂在可见光照射 150 h 后,N 原子会在水溶液中释放,导致催化活性降低;3) 制备非金属掺杂型催化剂时需要涉及高温热处理

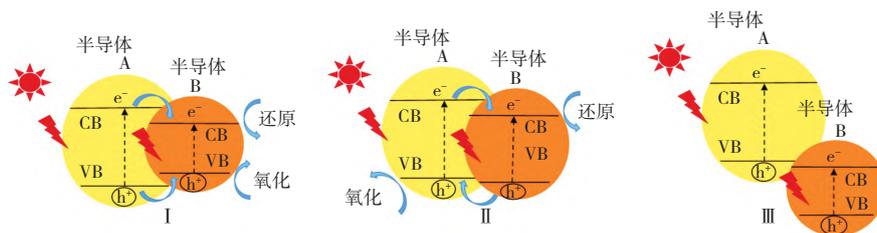


图9 三种可能的能带对准形式<sup>[116]</sup>

Fig. 9 Three possible band alignment forms<sup>[116]</sup>

电子和空穴均会聚集在 B 的价带和导带上,不能起到分离作用;Ⅲ结构中,由于 B 的导带位置甚至低于 A 的价带位置,A 中的电子和空穴无法传递到 B 中,仅当两种半导体的价导带位置处于Ⅱ型时,才能真正起到电子空穴有效分离的作用。异质结的形成,可以改变半导体较大的带隙宽度,扩大对太阳光的吸收范围,也可以起到分离电子-空穴的作用,进而实现理想的光热催化效率。

p-n 型异质结是半导体器件中最常见的异质结之一,它由 p 型半导体和 n 型半导体组成,形成一个 p-n 结。在 p-n 结的界面处,由于两个半导体的能带差异,形成了电荷分布不均匀的空间电荷区<sup>[117]</sup>。其能带结构属于图 9 中的Ⅱ型形式。PARK et al<sup>[118]</sup> 合成了一种 p-n 型异质结 Cu<sub>2</sub>O/CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂。在模拟太阳光的条件下,由于 TiO<sub>2</sub> 的导带点位比 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 的导带电位低,Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 导带上的电子会转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,而空穴则向相反方向移动该催化剂实现了较宽的光吸收范围和有效的电荷分离,实现了  $221.63 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  的 CH<sub>4</sub> 产率。S 型异质结(S-scheme)促进了无用的光生载流子的复合,并保留了光催化还原的有用载流子,近年来在 CO<sub>2</sub> 还原中得到了广泛的应用。同型异质结是另一种常见的异质结类型,其能带结构也属于图 9 中的Ⅱ型形式。WANG et al<sup>[119]</sup> 制备了由两种 p 型半导体组成的 BiOBr/NiO 异质

(450~800 °C),采用的掺杂前体具有有毒、性质不稳定等问题,整个工艺过程难以规模化应用。因此,开发具有高可见光催化活性、高稳定性、制备方法简单的光热非金属掺杂型催化剂是至关重要的。

#### 4.2.3 异质结催化剂

将具有较窄带隙的半导体负载到另一种半导体上,两种不同的半导体相接触所形成的界面区域叫做异质结。根据相互接触的两种半导体的价导带相互位置,异质结中两个半导体可能的能带对准主要有三种形式,如图 9 所示。Ⅰ结构中,由于 B 的价带和导带分别高于和低于 A,在光照条件下,A 中的

结构催化剂。具有分层多孔结构的 NiO 纳米片增强了光吸收和比表面积。原位辐照 X 射线光电子能谱和功函数计算结果表明,光激发电子通过 S-scheme 机制从 BiOBr 向 NiO 转移,同时实现了电荷分离和强氧化还原能力。

S-scheme 异质结由两种紧密结合的半导体组成:还原光催化剂(RP)和氧化光催化剂(OP)。其能带结构属于图 9 中的Ⅱ型形式。由于费米能级的差异,RP 的电子自发地向 OP 转移,直到它们在界面处的费米能级相等,如图 10 所示。此时,在它们的界面处形成了一个从 RP 指向 OP 的内部电场(IEF)。RP 的 CB 和 VB 由于形成电子耗尽区而向上弯曲。相反,OP 的 CB 和 VB 由于形成电子聚集区而向下弯曲。在光照射下,两种光催化剂中的电子都从 VB 光激发到 CB。IEF 驱动光生电子从 OP 的 CB 转移到 RP 的 VB,与空穴重新结合。这些无用的电子和空穴的复合也被带弯曲和静电吸引所促进。相反,IEF、能带弯曲和静电斥力促使 RP 的 CB 中的电子和 OP 的 VB 中的空穴从内部向表面转移。因此,这些有用的电子和空穴在空间上是分开的,系统具有最大的还原和氧化能力。

虽然异质结的形成可以有效地增强氧化还原能力,但反应的整体活性还存在其它限制,比如不良的能带结构、较弱的 CO<sub>2</sub> 吸附、较慢的反应动力学等。目前已经有多种改性策略,比如界面工程和助催化

剂的掺杂可以调整光催化剂的电子性能,为  $\text{CO}_2$  提供吸附和活化的位点,掺杂应该适当地进行,以避免引入电荷载流子的捕获中心。此外,多孔材料作为一种新型材料,具有更高的比表面积。因此,构建多孔材料异质结可以进一步提高异质结催化剂的整体活性。除此之外,开发简便、高效、经济的方法来大

规模制备高质量的异质结光热催化剂用于实际应用仍然面临重大挑战。在控制它们的形态、接触界面、结晶和分层组装方面还需进一步的研究。最后,可以采用理论计算和建模的方法深入了解异质结催化剂的机理和电荷迁移动力学。

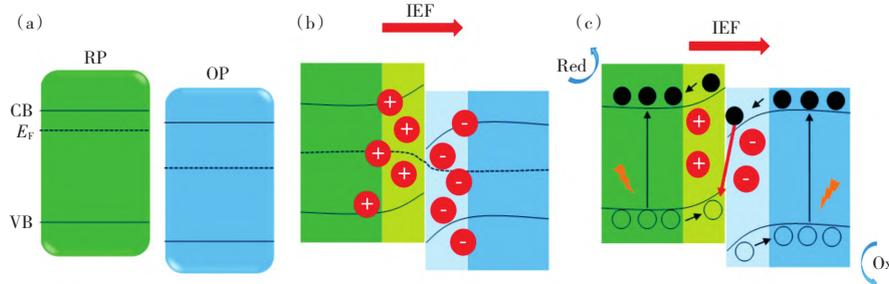


图 10 S型异质结的载流子转移机理<sup>[120]</sup>

Fig. 10 Carrier transfer mechanism of S-scheme heterojunction<sup>[120]</sup>

#### 4.2.4 核壳型催化剂

目前,文献中大多数半导体改性工程主要为引入缺陷或改变带隙,而忽略了催化剂的不同形貌对光吸收性能的影响。SHI et al<sup>[75]</sup>采用硬模板法制备了一系列  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  核壳型催化剂。在氙灯的照射下, $\text{Cu}_{10}/\text{TiO}_2$  催化剂在  $\text{H}_2$  存在下将  $\text{CO}_2$  光热转化为  $\text{CO}$ ,表现出优异的性能, $\text{CO}_2$  转化率为 30.6%、 $\text{CO}$  的选择性接近 100%、 $\text{CO}$  最大产率为  $87.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。活性增强的原因在于,一方面,LSPR 效应产生了很大的热效应,催化剂表面温度可达  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以上,产生了热载流子,加快了反应速率;另一方面,核壳型结构的大比表面积提供了更多的活性位点,并且通过多次全反射和  $\text{Cu}$  与载体的耦合提高了材料的光吸收性能。除此之外,YANG et al<sup>[121]</sup>采用原子层沉积(ALD)技术制备了可见光全反射的  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  核壳型催化剂。这种对全可见光具有全反射特性的催化剂有利于可见光在  $\text{TiO}_2$  壳层内的总有效传播长度,光热转化效率提高到非晶  $\text{TiO}_2$  的 145%,对污染物的降解率是商用  $\text{TiO}_2$  的 1.5 倍,催化速度是商用  $\text{TiO}_2$  的 2.9 倍。

除了文献中报道多数的核壳形貌的催化剂之外,还有其它一些类似的形貌改性。CAO et al<sup>[122]</sup>通过简单的蒸发诱导自组装(EISA)工程,结合蚀刻工艺和原位固态化学还原策略,成功制备了介孔黑色  $\text{N-TiO}_{2-x}$  空心球结构的催化剂。所得的黑色  $\text{N-TiO}_{2-x}$  空心球具有高结晶度、较窄带隙(2.37 eV),比表面积较大( $128 \text{ m}^2/\text{g}$ ),中空结构清晰,具有良好的可见光驱动光致热催化活性,产氢速率为  $160 \mu\text{mol}/\text{h}$ ,是原始  $\text{TiO}_2$  的 7 倍。优异的光催化和还

原性能归因于  $\text{N}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  共掺杂的协同作用缩小了带隙、高比表面积提供了更多的表面活性位点以及有利于光捕获和折射的介孔中空结构。

核壳型催化剂的出现为探索新型形貌的催化剂开辟了道路。然而,大多数核壳型催化剂制备过程较为困难、复杂,难以工业化大批量制备和应用;其次,核壳型催化剂的形貌表征技术发展尚不成熟,其形貌结构对于光致热催化反应的促进作用证明力度较为不足。未来的发展应该重点关注其制备方法以及表征技术的优化。

## 5 总结与展望

光致热催化还原  $\text{CO}_2$  制备含碳化合物目前转化率、产物选择性仍较低。对于光致热催化来说,光热效应的增强可以调控反应路径进而控制产物的选择性,同时,热能可以加快反应速率,促进  $\text{CO}_2$  转化。本文主要从外部条件分析了影响光热效应的因素并总结了提升光热效应的催化剂改性策略,并结合反应的热力学和反应路径对改善光致热催化反应进行了深入综述。

目前,光致热催化还原  $\text{CO}_2$  仍然存在较多的障碍,总结如下:

1) 探测反应温度变化的手段还需要进一步地探索与创新,准确地探测反应温度有利于研究活性提升的机理和来源。目前已有的测量方法主要有:采用红外测温仪、在反应装置中设置热电偶、利用温度和金属氧化物的拉曼光谱带强度和位置的关系进行测量,这些方法都存在一定的局限性。除此之外,目前的手段也无法区别材料本身的光热效应和太阳

光的辐射温度。

2) 以 H<sub>2</sub> 为原料的 CO<sub>2</sub> 还原反应产物产率远高于以 H<sub>2</sub>O 为原料的反应产物产率,但 H<sub>2</sub>O 相对于 H<sub>2</sub> 来说,具有原料易得、价格低廉等优势。因此,在减排 CO<sub>2</sub> 的同时需考虑 H<sub>2</sub> 来源的低廉性。可以采用某些储氢材料来代替 H<sub>2</sub> 作为原料参与反应,比如 NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>、LiBH<sub>4</sub> 等。

3) CO<sub>2</sub> 转化率低仍然是光致热催化的难以攻克的障碍,目前已有的提高转化率的方法与工业化的要求相差较大。活化 CO<sub>2</sub> 的有效途径是采用适当的方式输入电子,改变其分子结构,可以通过对催化剂进行改性进而调控催化剂表面的电子密度。例如,通过改变负载金属的粒径,可以显著影响 CO<sub>2</sub>

与反应物之间的轨道杂化和电荷转移,促进 CO<sub>2</sub> 的活化。其次,传统催化剂的稳定性较差,对于 C<sub>2</sub> 产物的生成较为困难。目前,已有的新型光热功能材料因具有较好的稳定性、较高的热导率已被应用于光致热催化反应中,比如碳材料、MOFs、碳化铁等。但这些材料大多都具有相对较高的表面反射,因此,需要改变催化剂的形貌来减少材料的表面反射。

4) 目前对于光热协同的动态重构和机制尚不清楚,可以结合原位检测和理论计算来探究不同反应体系中光和热的协同作用。如何突破光热催化 CO<sub>2</sub> 还原中的传热传质过程,加强光热转化和物质传递过程,值得进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 杨菲,刘苗苗,陆诗建,等.适用于烟气 CO<sub>2</sub> 捕集的相变吸收剂研究进展[J]. 低碳化学与化工,2023,48(2):113-120.  
YANG F,LIU M M,LU S J,et al. Research progress of phase change absorbers suitable for CO<sub>2</sub> capture in flue gas[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering,2023,48(2):113-120.
- [2] RODIN V,LINDORFER J,BOEHM H,et al. Assessing the potential of carbon dioxide valorisation in Europe with focus on biogenic CO<sub>2</sub>[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization,2020,41:101219.
- [3] JIANG X,NIE X W,GUO X W,et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews,2020,120(15):7984-8034.
- [4] 张烈辉,曹成,文绍牧,等.碳达峰碳中和背景下发展 CO<sub>2</sub>-EGR 的思考[J]. 天然气工业,2023,43(1):13-22.  
ZHANG L H,CAO C,WEN S M,et al. Thoughts on the development of CO<sub>2</sub>-EGR under the background of carbon peak and carbon neutrality[J]. Natural Gas Industry,2023,43(1):13-22.
- [5] 邱丽.有关巴黎气候协定的几点思考[J]. 法制博览,2017(28):97-98.  
QIU L. Some thoughts on the Paris climate agreement[J]. Legality Vision,2017(28):97-98.
- [6] BRATOVCIC A,TOMASIC V. Design and development of photocatalytic systems for reduction of CO<sub>2</sub> into valuable chemicals and fuels[J]. Processes,2023,11(5):1433.
- [7] HEPBURN C,ADLEN E,BEDDINGTON J,et al. The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal[J]. Nature,2019,575(7781):87-97.
- [8] REN F,LIU W J. Review of CO<sub>2</sub> adsorption materials and utilization technology[J]. Catalysts,2023,13(8):1176.
- [9] LIN Q Y,ZHANG X,WANG T,et al. Technical perspective of carbon capture,utilization,and storage[J]. Engineering,2022,14:27-32.
- [10] 王立博,朱必成,程蓓,等.原位制备氧化钛/氮掺杂石墨烯空心球光催化剂及其光催化 CO<sub>2</sub> 还原性能研究[J]. 催化学报,2021,42(10):1648-1658.  
WANG L B,ZHU B C,CHENG B,et al. In situ preparation of titanium oxide/nitrogen doped graphene hollow spheres photocatalyst and its photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance[J]. Journal of Catalysis,2021,42(10):1648-1658.
- [11] ALMOMANI F,BHOSALE R,KHRAISHEH M,et al. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to useful fuels by nanostructured composite catalysis[J]. Applied Surface Science,2019,483:363-372.
- [12] 孙宝远,张炳胜,陈衍军,等.国内甲酸生产、技术、市场现状[J]. 化工中间体,2005(5):7-9,23.  
SUN B Y,ZHANG B S,CHEN Y J,et al. Domestic formic acid production,technology,market status[J]. Chemical Intermediate,2005(5):7-9,23.
- [13] 张丽平. 甲醇生产技术新进展[J]. 天然气化工:C1 化学与化工,2013(1):89-94.  
ZHANG L P. Recent progress in methanol production technology[J]. Natural Gas Chemical Industry,2013(1):89-94.
- [14] ZHANG Z,HUANG X,CHEN Z,et al. Membrane electrode assembly for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction:Principle and application[J]. Angewandte Chemie,2023:e202302789.
- [15] YU F,WANG C H,MA H,et al. Revisiting Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. Nanoscale,2020,12(13):7000-7010.

- [16] AHMED M A, MOHAMED A A. Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: Synthesis, photocatalytic applications, and challenges[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(1): 421-439.
- [17] RAN L, HOU J G, CAO S Y, et al. Defect engineering of photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Solar Rrl*, 2020, 4(4): 1900487.
- [18] 佟振伟, 钟振成. 光催化 CO<sub>2</sub> 转化研究综述[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(6): 91-102.  
TONG Z W, ZHONG Z C. Review on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(6): 91-102.
- [19] GAO W, LI Y W, XIAO D Q, et al. Advances in photothermal conversion of carbon dioxide to solar fuels[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 83(8): 62-78.
- [20] ZHANG H B, WANG T, WANG J J, et al. Surface-plasmon-enhanced photodriven CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by metal - organic-framework-derived iron nanoparticles encapsulated by ultrathin carbon layers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(19): 3703-3710.
- [21] FENG X L, LIU D P, YAN B L, et al. Highly active PdO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposites supported on one dimensional halloysite nanotubes for photoassisted thermal catalytic methane combustion[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(34): 18700-18704.
- [22] SUN M Y, ZHAO B H, CHEN F P, et al. Thermally-assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to fuels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127280.
- [23] WANG L C, WANG Y, CHENG Y, et al. Hydrogen-treated mesoporous WO<sub>3</sub> as a reducing agent of CO<sub>2</sub> to fuels (CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH) with enhanced photothermal catalytic performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5314-5322.
- [24] SONG C Q, WANG Z H, YIN Z, et al. Principles and applications of photothermal catalysis[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(1): 52-83.
- [25] KANG X X, YUAN D C, YI Z Q, et al. Bismuth single atom supported CeO<sub>2</sub> nanosheets for oxidation resistant photothermal reverse water gas shift reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(18): 5559-5564.
- [26] CAUDILLO F U, AGOSTINI G, MARINI C, et al. Hydrogen thermo-photo production using Ru/TiO<sub>2</sub>: Heat and light synergistic effects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117790.
- [27] MA R, SUN J, LI D H, et al. Review of synergistic photo-thermo-catalysis: Mechanisms, materials and applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30288-30324.
- [28] HUANG Y H, WANG K, GUO T, et al. Construction of 2D/2D Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with high interfacial charge separation and photo-heat conversion efficiency for selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119232.
- [29] WANG Z Q, YANG Z Q, FANG R M, et al. A state-of-the-art review on action mechanism of photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> in full solar spectrum[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132322.
- [30] FU G, JIANG M H, LIU J, et al. Rh/Al nanoantenna photothermal catalyst for wide-spectrum solar-driven CO<sub>2</sub> methanation with nearly 100% selectivity[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(20): 8824-8830.
- [31] GUO R, XIA C, BI Z, et al. Recent progress of photothermal effect on photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 241: 107617.
- [32] BAI Y, YANG P, WANG P Q, et al. Semimetal bismuth mediated UV-vis-IR driven photo-thermocatalysis of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> for carbon dioxide to chemical energy[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 23: 51-60.
- [33] LIU H M, SHI L Z, ZHANG Q J, et al. Photothermal catalysts for hydrogenation reactions[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(11): 1279-1294.
- [34] LI X B, WANG W W, DONG F, et al. Recent advances in noncontact external-field-assisted photocatalysis: From fundamentals to applications[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(8): 4739-4769.
- [35] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(3): 2173-2210.
- [36] GUO X P, HE H Y, TRAITANGWONG A, et al. Ceria imparts superior low temperature activity to nickel catalysts for CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5636-5650.
- [37] 闫帅, 杨海平, 陈应泉. CO<sub>2</sub> 光热催化还原研究进展[J]. *化工学报*, 2022, 73(10): 4298-4310.  
YAN S, YANG H P, CHEN Y Q. Recent advances in photothermal catalysis of CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2022, 73(10): 4298-4310.
- [38] 杨涛, 吉俊懿, 邓俊, 等. 外场作用下 CO<sub>2</sub> 分子结构及特性研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2021, 58(5): 98-104.  
YANG T, JI J Y, DENG J, et al. Molecular structure and properties of carbon dioxide under external electric field[J]. *Journal of Sichuan University(Nature Science Edition)*, 2021, 58(5): 98-104.

- [39] 李喆,李泽洋,杨宇森,等. 电化学二氧化碳还原制甲酸催化剂的研究进展[J]. 化工进展,2023,42(1):53-66.  
LI Z,LI Z Y,YANG Y S,et al. Research progress on catalysts for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2023,42(1):53-66.
- [40] SONG Y J,CUI X J,DENG T S,et al. Solvent effect on the activity of Ru-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for liquid-phase hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2021,49(2):178-185.
- [41] BURGESS S A,APPEL A M,LINEHAN J C,et al. Changing the mechanism for CO<sub>2</sub> hydrogenation using solvent-dependent thermodynamics[J]. Angewandte Chemie International Edition,2017,56(47):15002-15005.
- [42] SCHAUB T,PACIELLO R A. A process for the synthesis of formic acid by CO<sub>2</sub> hydrogenation; thermodynamic aspects and the role of CO[J]. Angewandte Chemie International Edition,2011,32(50):7278-7282.
- [43] MASUDA S,MORI K,FUTAMURA Y,et al. PdAg nanoparticles supported on functionalized mesoporous carbon: promotional effect of surface amine groups in reversible hydrogen delivery/storage mediated by formic acid/CO<sub>2</sub>[J]. ACS Catalysis,2018,8(3):2277-2285.
- [44] MCNAMARA N D,HICKS J C. CO<sub>2</sub> capture and conversion with a multifunctional polyethyleneimine-tethered iminophosphine iridium catalyst/adsorbent[J]. Chem Sus Chem,2014,7(4):1114-1124.
- [45] MORI K,TAGA T,YAMASHITA H. Isolated single-atomic Ru catalyst bound on a layered double hydroxide for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid[J]. ACS Catalysis,2017,7(5):3147-3151.
- [46] XU X D,MOULIJN J A. Mitigation of CO<sub>2</sub> by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products[J]. Energy & Fuels,1996,10(2):305-325.
- [47] FENG Z D,TANG C Z,ZHANG P F,et al. Asymmetric sites on the ZnZrO<sub>x</sub> catalyst for promoting formate formation and transformation in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. Journal of the American Chemical Society,2023,145(23):12663-12672.
- [48] 郭红霞,崔继方,刘利. 氧空位增强光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能方面的研究进展[J]. 应用化学,2020,37(3):256-263.  
GUO H X,CUI J F,LIU L. Research progress on the performance of oxygen vacancy enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2020,37(3):256-263.
- [49] 高娃,熊宇杰,吴聪萍,等. 基于超薄纳米结构的光催化二氧化碳选择性转化[J]. 无机材料学报,2022,37(1):3-12.  
GAO W,XIONG Y J,WU C P,et al. Recent progress on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with ultrathin nanostructures[J]. Journal of Inorganic Materials,2022,37(1):3-12.
- [50] ZHANG J Y,JIANG J Y,LEI Y R,et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction: Influencing factors, reaction pathways and dominant catalysts[J]. Separation and Purification Technology,2023:125056.
- [51] WANG Y O,CHEN E Q,TANG J W. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion[J]. ACS Catalysis,2022,12(12):7300-7316.
- [52] GATTRELL M,GUPTA N,CO A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2006,594(1):1-19.
- [53] CHANG X X,WANG T,GONG J L. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts[J]. Energy & Environmental Science,2016,9(7):2177-2196.
- [54] ZHU S Q,JIANG B,CAI W B,et al. Direct observation on reaction intermediates and the role of bicarbonate anions in CO<sub>2</sub> electrochemical reduction reaction on Cu surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society,2017,139(44):15664-15667.
- [55] WANG L M,CHEN W L,ZHANG D D,et al. Surface strategies for catalytic CO<sub>2</sub> reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms[J]. Chemical Society Reviews,2019,48(21):5310-5349.
- [56] SUN Z Y,MA T,TAO H C,et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction using two-dimensional materials[J]. Chem,2017,3(4):560-587.
- [57] KORTLEVER R,SHEN J,SCHOUTEN K J P,et al. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters,2015,6(20):4073-4082.
- [58] ZHAO R B,DING P,WEI P P,et al. Recent progress in electrocatalytic methanation of CO<sub>2</sub> at ambient conditions[J]. Advanced Functional Materials,2021,31(13):2009449.
- [59] ZHANG S,KANG P,MEYER T J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. Journal of the American Chemical Society,2014,136(5):1734-1737.
- [60] BARUCH M F,PANDER III J E,WHITE J L,et al. Mechanistic insights into the reduction of CO<sub>2</sub> on tin electrodes using in situ ATR-IR spectroscopy[J]. ACS Catalysis,2015,5(5):3148-3156.
- [61] ZHANG H N,LI Y F,WANG J Z,et al. An unprecedented hydride transfer pathway for selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid on TiO<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2021,284:119692.
- [62] BARAN T,WOJTYLA S,DIBENEDETTO A,et al. Zinc sulfide functionalized with ruthenium nanoparticles for photocata-

- lytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 178: 170-176.
- [63] LIU G H, HOIVIK N, WANG K Y, et al. Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 105: 53-68.
- [64] de RCHTER R K, MING T Z, CAILLOL S. Fighting global warming by photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using giant photocatalytic reactors[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19: 82-106.
- [65] OLA O, MAROTO-VALER M M. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, 24: 16-42.
- [66] KARAMIAN E, SHARIFNIA S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2016, 16: 194-203.
- [67] ZHAI J X, XIA Z H, ZHOU B W, et al. Photothermal coupling to enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation toward CH<sub>4</sub> over Ru/MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 1109.
- [68] ZHANG F, LI Y H, QI M Y, et al. Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials[J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1(2): 272-297.
- [69] LU B W, QUAN F J, SUN Z, et al. Photothermal reverse-water-gas-shift over Au/CeO<sub>2</sub> with high yield and selectivity in CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 129: 105724.
- [70] ZHAO Z Y, DORONKIN D E, YE Y H, et al. Visible light-enhanced photothermal CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(2): 286-293.
- [71] GAO W, GAO R, ZHAO Y F, et al. Photo-driven syngas conversion to lower olefins over oxygen-decorated Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> catalyst[J]. *Chem*, 2018, 4(12): 2917-2928.
- [72] LIU X X, YE L Q, MA Z Y, et al. Photothermal effect of infrared light to enhance solar catalytic hydrogen generation[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 102: 13-16.
- [73] FILLET R, NICOLAS V, FIERRO V, et al. A review of natural materials for solar evaporation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219: 110814.
- [74] LIU G G, MENG X G, ZHANG H B, et al. Elemental boron for efficient carbon dioxide reduction under light irradiation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(20): 5570-5574.
- [75] SHI L Z, LIU H M, NING S B, et al. Localized surface plasmon resonance effect enhanced Cu/TiO<sub>2</sub> core-shell catalyst for boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(20): 6155-6162.
- [76] ZHANG C, ZHAN Y J, QIU Y X, et al. Planar metasurface-based concentrators for solar energy harvest: from theory to engineering[J]. *Photonix*, 2022, 3(1): 28.
- [77] HOCH L B, O'BRIEN P G, ALI F M, et al. Nanostructured indium oxide coated silicon nanowire arrays: a hybrid photothermal/photochemical approach to solar fuels[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 9017-9025.
- [78] 姚国英, 刘清路, 赵宗彦. 局域表面等离子体共振效应在光催化技术中的应用[J]. *化学进展*, 2019, 31(4): 516-535.
- YAO G Y, LIU Q L, ZHAO Z Y. Applications of localized surface plasmon resonance effect in photocatalysis[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(4): 516-535.
- [79] CHEN M J, HE Y R, ZHU J Q. Preparation of Au-Ag bimetallic nanoparticles for enhanced solar photothermal conversion[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 114: 1098-1104.
- [80] WEBB J A, BARDHAN R. Emerging advances in nanomedicine with engineered gold nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(5): 2502-2530.
- [81] KELF T A, HOSHII W, OTSUKA P H, et al. Mapping gigahertz vibrations in a plasmonic-phononic crystal[J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(2): 023013.
- [82] 毛雯菲, 王敏敏. 局部表面等离子体共振的影响因素及其研究进展[J]. *分析化学进展*, 2021, 11(3): 182-199.
- MAO W F, WANG M M. Influencing factors and research progress of local surface plasmon resonance[J]. *Advances in Analytical Chemistry*, 2021, 11(3): 182-199.
- [83] MAYER K M, HAFNER J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3828-3857.
- [84] PRESCOTT S W, MULVANEY P. Gold nanorod extinction spectra[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(11): 10.1063/1.2936980.
- [85] WANG H, TAM F, GRADY N K, et al. Cu nanoshells: effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(39): 18218-18222.
- [86] 罗志斌, 龙冉, 王小博, 等. 热增强的光催化二氧化碳还原技术[J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 5156-5165.
- LUO Z B, LONG R, WANG X B, et al. Thermal-enhanced photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(9): 5156-5165.

- [87] REN J, OUYANG S X, XU H, et al. Targeting activation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Ru-loaded ultrathin layered double hydroxides to achieve efficient photothermal CO<sub>2</sub> methanation in flow-type system [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(5): 1601657.
- [88] XU M, HU X T, WANG S L, et al. Photothermal effect promoting CO<sub>2</sub> conversion over composite photocatalyst with high graphene content [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 652-661.
- [89] MAO M Y, LI Y Z, LV H Q, et al. Efficient UV-vis-IR light-driven thermocatalytic purification of benzene on a Pt/CeO<sub>2</sub> nanocomposite significantly promoted by hot electron-induced photoactivation [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(2): 373-384.
- [90] SONG C Q, LIU X, XU M, et al. Photothermal conversion of CO<sub>2</sub> with tunable selectivity using Fe-based catalysts; from oxide to carbide [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10364-10374.
- [91] ZHANG C Y, WANG W N, ZHAO M L, et al. Construction of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite nanospheres with photothermal effect for enhanced photocatalytic activities [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 303-311.
- [92] XIONG R Z, KE X X, JIA W F, et al. Photothermal-coupled solar photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with high efficiency and selectivity on a MoO<sub>3-x</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> core-shell S-scheme heterojunction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(5): 2178-2190.
- [93] PEI L, WANG X S, ZHU H, et al. Photothermal effect-and interfacial chemical bond-modulated NiO<sub>x</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> heterojunction for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(44): 51300-51308.
- [94] CHEN Y J, GUAN B, GUO J F, et al. Study on the effect of Bi metal-doped TiO<sub>2</sub> on the performance of photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to renewable synthetic fuels [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(50): 21567-21578.
- [95] WANG J, MENG Q R, ZHANG Q J. Aerosol-assisted synthesis of mesoporous Cu/ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst with highly selective photothermal CO<sub>2</sub> reduction to methanol [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(18): 6019-6028.
- [96] CAI S C, CHEN J, LI Q, et al. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with photothermal effect by cooperative effect of oxygen vacancy and Au cocatalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14221-14229.
- [97] LI D S, HUANG Y, LI S M, et al. Thermal coupled photoconductivity as a tool to understand the photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 154-160.
- [98] QI Y H, SONG L Z, OUYANG S X, et al. Photoinduced defect engineering; enhanced photothermal catalytic performance of 2D black In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> nanosheets with bifunctional oxygen vacancies [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(6): 1903915.
- [99] DENG Y, LI J, ZHANG R M, et al. Solar-energy-driven photothermal catalytic C-C coupling from CO<sub>2</sub> reduction over WO<sub>3-x</sub> [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(5): 1230-1237.
- [100] LI Y, ZENG Z J, ZHANG Y M, et al. Deactivation and stabilization mechanism of photothermal CO<sub>2</sub> hydrogenation over black TiO<sub>2</sub> [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(19): 6382-6388.
- [101] 郭立行, 庞蔚莹, 马克遥, 等. 层序空间多孔结构 TiO<sub>2</sub> 实现高效光催化 CO<sub>2</sub> 还原 [J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3643-3651.
- GUO L X, PANG W Y, MA K Y, et al. Hierarchically multilayered TiO<sub>2</sub> photocatalytic CO<sub>2</sub> with spatial pore-structure for efficient reduction [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3643-3651.
- [102] JIN B B, YE X, ZHONG H, et al. Light-driven hydrogenation of bicarbonate into formate over nano-Pd/TiO<sub>2</sub> [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17): 6798-6805.
- [103] MENG X G, WANG T, LIU L Q, et al. Photothermal conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> with H<sub>2</sub> over group VIII nanocatalysts; an alternative approach for solar fuel production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(43): 11478-11482.
- [104] YOU J K, XIAO M, WANG Z L, et al. Non-noble metal-based cocatalysts for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, 55: 101817.
- [105] SHANG X F, LI G J, WANG R N, et al. Precision loading of Pd on Cu species for highly selective CO<sub>2</sub> photoreduction to methanol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 140805.
- [106] AKPLE M S, LOW J, QIN Z, et al. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2127-2134.
- [107] SHI J W, LIU C, HE C, et al. Carbon-doped titania nanoplates with exposed {001} facets; facile synthesis, characterization and visible-light photocatalytic performance [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(23): 17667-17675.
- [108] YUAN R S, CHEN T, FEI E H, et al. Surface chlorination of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A way to remarkably improve photocatalytic activity in both UV and visible region [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(3): 200-206.
- [109] KHAN H, SHAH M U H. Modification strategies of TiO<sub>2</sub> based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability; a review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111532.

- [110] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [111] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  powders[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(23): 5483-5486.
- [112] HEFFNER H, FACCIRO R, LOPEZ-Corral I. C-doped  $\text{TiO}_2$  (B): A density functional theory characterization[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 149479.
- [113] CZOSKA A M, LIVRAGHI S, CHIESA M, et al. The nature of defects in fluorine-doped  $\text{TiO}_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(24): 8951-8956.
- [114] XING M Y, QI D Y, ZHANG J L, et al. Super-hydrophobic fluorination mesoporous MCF/ $\text{TiO}_2$  composite as a high-performance photocatalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 294: 37-46.
- [115] NOSAKA Y, MATSUSHITA M, NISHINO J, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(2): 143.
- [116] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 406-419.  
YU H T, QUAN X. Research progress of nano-heterojunction photocatalytic materials for environmental pollution control [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 406-419.
- [117] WANG H L, ZHANG L S, CHEN Z G, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5234-5244.
- [118] PARK S-M, RAZZAQ A, PARK Y H, et al. Hybrid  $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$  heterostructured composites for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction into methane using solar irradiation: Sunlight into fuel[J]. *ACS Omega*, 2016, 1(5): 868-875.
- [119] WANG Z L, CHENG B, ZHANG L Y, et al.  $\text{BiOBr/NiO}$  S-scheme heterojunction photocatalyst for  $\text{CO}_2$  photoreduction [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(1): 2100587.
- [120] WANG L X, ZHU B C, ZHANG J J, et al. S-scheme heterojunction photocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Matter*, 2022, 5(12): 4187-4211.
- [121] YANG H Y, ZHOU J Y, DUAN Z J, et al. Amorphous  $\text{TiO}_2$  beats P25 in visible light photo-catalytic performance due to both total-internal-reflection boosted solar photothermal conversion and negative temperature coefficient of the forbidden bandwidth[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121299.
- [122] CAO Y, XING Z P, HU M Q, et al. Mesoporous black N- $\text{TiO}_{2-x}$  hollow spheres as efficient visible-light-driven photocatalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 356: 246-254.

(编辑: 杨 鹏)