



光电催化与人工光合作用还原CO₂研究进展

刘金瑞 张妍 孙诗书 石建军 孙天一 史载锋

Advances in photoelectrocatalysis and artificial photosynthesis for the reduction of CO₂

LIU Jinrui, ZHANG Yan, SUN Shishu, SHI Jianjun, SUN Tianyi, SHI Zaifeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240204.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮杂酞菁钴光电催化降解水环境中聚丙烯酰胺

Photoelectrocatalytic degradation of polyacrylamide in water by cobalt azaphthalocyanine

复合材料学报. 2021, 38(5): 1576–1587 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200907.002>

多孔Co₃O₄纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂

Porous Co₃O₄ nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

量子点/TiO₂复合光催化材料的研究进展

Research advances on quantum dots/TiO₂ composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>

MoS₂/Sb₂S₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS₂/Sb₂S₃ composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能

Preparation and characterization of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

复合材料学报. 2021, 38(8): 2646–2654 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

Pd-Sn-Co纳米粒子修饰还原氧化石墨烯/CuBi₂O₄复合材料的制备及电催化性能

Preparation and electrocatalytic properties of Pd-Sn-Co nanoparticles modified reduced graphene oxide/CuBi₂O₄ composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1442–1449 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240204.003

光电催化与人工光合作用还原 CO₂ 研究进展

分享本文

刘金瑞, 张妍, 孙诗书, 石建军, 孙天一*, 史载锋*

(海南师范大学 化学与化工学院, 海口市重点实验室, 海南省水污染治理与资源化重点实验室, 海口 570100)

摘要: 随着工业化的不断发展, 化石燃料的过度使用产生的 CO₂ 导致了温室效应等问题, 已经引起国际社会的高度关注, 并制定了一系列应对措施。因此, 对大气中 CO₂ 的还原回收技术研发具有迫切性和重要意义。光电催化是目前可用于还原 CO₂ 的具有良好应用前景的技术之一, 为了对该技术进行更深入的研究, 推动其实际应用, 本文首先阐述了光催化、电催化、光电催化还原 CO₂ 的基本原理和优缺点, 并举例介绍了各类催化剂还原 CO₂ 的效率。由于光催化是光合作用中的重要步骤之一, 接着重点分析了光合作用在还原 CO₂ 研究现状和前景, 提出人工光合作用还原 CO₂ 可行性与潜力。本文旨在为人工光合作用还原 CO₂ 提供新思路 and 参考, 为减少大气中 CO₂ 的积累和应对当前的环境挑战提供新的见解和视角。

关键词: 太阳能; 光合作用; CO₂ 还原; 催化剂; 光催化; 电催化; 光电催化

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)10-5183-19

Advances in photoelectrocatalysis and artificial photosynthesis for the reduction of CO₂

LIU Jinrui, ZHANG Yan, SUN Shishu, SHI Jianjun, SUN Tianyi*, SHI Zaifeng*

(Haikou Key Laboratory, Hainan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 570100, China)

Abstract: With the continuous development of industrialization, CO₂ produced by the excessive use of fossil fuels has led to problems such as the greenhouse effect, which has attracted great attention from the international community and a series of countermeasures have been formulated. Therefore, the research and development of technology for the reduction and recovery of CO₂ from the atmosphere is urgent and important. Photoelectrocatalysis is one of the technologies with good application prospects that can be used to reduce CO₂. In order to carry out a more in-depth research on this technology and promote its practical application, this paper firstly describes the basic principles and advantages and disadvantages of photocatalysis, electrocatalysis, and photoelectrocatalysis for CO₂ reduction, and gives examples of the efficiency of various types of catalysts for CO₂ reduction. Because photocatalysis is one of the important steps in photosynthesis, it then focuses on analyzing the current status and prospects of photosynthesis in reducing CO₂ research, and proposes the feasibility and potential of artificial photosynthesis for CO₂ reduction. The aim of this paper is to provide new ideas and references for the reduction of CO₂ by artificial photosynthesis, and to provide new insights and perspectives for reducing the accumulation of CO₂ in the atmosphere and addressing current environmental challenges.

Keywords: solar energy; photosynthesis; CO₂ reduction; catalyst; photocatalysis; electrocatalysis; photoelectrocatalysis

收稿日期: 2023-11-13; 修回日期: 2024-01-16; 录用日期: 2024-01-20; 网络首发时间: 2024-02-06 11:59:52

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240204.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (22168017); 海南省自然科学基金 (420QN259; 222CXTD513; 420QN251)

National Natural Science Foundation of China (22168017); Hainan Provincial Natural Science Foundation of China (420QN259; 222CXTD513; 420QN251)

通信作者: 孙天一, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为光催化 E-mail: tianyi870328@163.com;

史载锋, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料化学 E-mail: zaifengshi@163.com

引用格式: 刘金瑞, 张妍, 孙诗书, 等. 光电催化与人工光合作用还原 CO₂ 研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5183-5201.

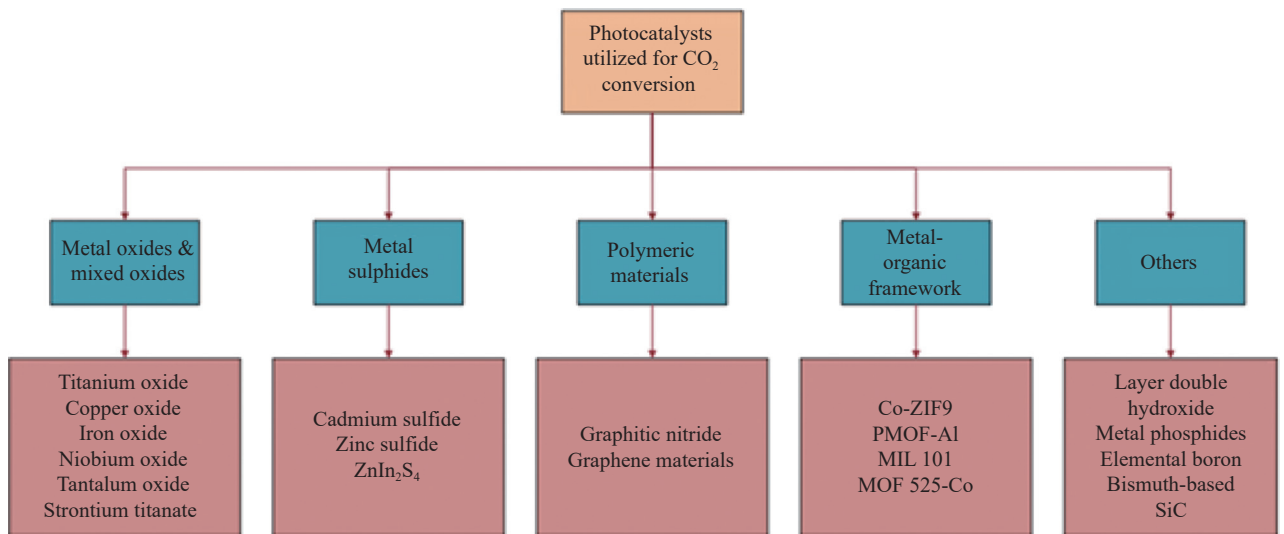
LIU Jinrui, ZHANG Yan, SUN Shishu, et al. Advances in photoelectrocatalysis and artificial photosynthesis for the reduction of CO₂[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5183-5201(in Chinese).

在过去几十年中，化石燃料的燃烧、森林砍伐和工业发展等造成 CO₂ 过度排放已成为全球性问题。CO₂ 作为一种温室气体和潜在的碳原料，将 CO₂ 转化为高附加值燃料或化学品已被认为是缓解能源短缺和温室效应等问题的一种有前景的方法^[1]。CO₂ 是一种非极性线性分子，具有两个强 π₃⁴ 键，这导致 C=O 键的能量 (750 kJ·mol⁻¹) 明显高于 C—H 键和 C—C 键的能量^[2]。由于分子结构的原因，需要大量的能量才能使 C=O 键断裂，这导致 CO₂ 转化率相对较低^[3]。此外，CO₂ 中的碳原子处于最高氧化态，这使 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 要经历各种多电子转移过程，导致产物选择性较差^[4]。因此，亟需研究能够提高 CO₂RR 转化率和产物选择性的方法。目前，利用光合作用还原 CO₂ 成为将 CO₂ 转化为化学品和燃料的有效方法之一。自然光合作用需要催化系统内多个细胞器的共同协作，该复杂的生物过程协调光子吸收、电荷分离和电子转移，以驱动 CO₂ 转化为有机分子^[5]。通过模拟自然光合作用，开发出的光催化系统可以有效地捕获和利用太阳能来减少 CO₂ 的排放。本文分析了光催化、电催化、光电催化及人工光合作用还原 CO₂ 的研究进展，并讨论人工光合作用的应用前景。

1 光催化还原 CO₂

光催化还原 CO₂ 的研究背景可以追溯到 20 世纪 70 年代初，首次探索了利用半导体材料将太阳

能转化为化学能。利用 TiO₂ 等半导体材料光催化分解水生成氢和氧的发现，为后来的 CO₂ 还原研究奠定了基础^[6]。现今光催化 CO₂ 还原已成为应对气候变化问题和可再生能源需求激增的潜在方法。光催化还原 CO₂ 是可持续能源和环境保护领域的一个很有前途的研究方向。此方法旨在利用光作为能源将 CO₂ 转化为不同的碳基化合物。在光照下，光催化剂吸收光子并产生光生电子和空穴。在半导体内部电场的作用下产生的光生电子和空穴发生分离。光生电子吸收能量跃迁到能态更高的导带，而具有氧化性的空穴留在价带。光生电子能够参与 CO₂ 的还原反应，并将 CO₂ 转化为各种产物，如 CO 或碳氢化合物等。通常价带中残留的空穴具有高活性，能够参与副反应从而导致整体效率降低。因此将牺牲剂引入系统中使其与光生空穴发生反应，能够防止不必要的副反应发生，以减少电子-空穴复合，避免光生电子被生成的空穴或水中产生的氧气再氧化。常见的牺牲剂包括醇或其他易氧化的化合物，如 H₂O₂、Na₂SO₃/Na₂S、CH₃OH 和三乙醇胺等。在光催化转化过程中，光催化剂是整个过程的核心，决定着 CO₂ 转化的效率，也决定着产物的收率和选择性^[7]。目前几种常见的光催化剂，主要包括金属氧化物、混合金属氧化物、金属硫化物、聚合物材料、介孔材料和 MOFs 材料等 (图 1)^[8]。在氧化还原反应中，这些被光激发的电荷载体参与氧化还原反应，在不同催化条件下，将 CO₂ 还原成 CO、CH₄ 等^[9]。此外，在某些情况下，来自水



ZIF—Zeolitic imidazolate framework; PMOF—Polymeric metal-organic frameworks; MIL—Materials of institut lavoisier; MOF—Metal-organic frameworks

图 1 用于 CO₂ 催化还原/转化为增值产品的常见光催化剂的分类^[8]

Fig. 1 Classification of common photocatalysts for CO₂ catalytic reduction/conversion to value-added products^[8]

或其他来源的质子 (H⁺) 可以与 CO₂ 一起还原, 形成甲酸 (HCOOH) 或甲醇 (CH₃OH) 等还原物, 甚至更高级的碳氢化合物^[10]。

1.1 金属氧化物与混合氧化物

1.1.1 金属氧化物光催化还原 CO₂

当金属用作 CO₂ 还原助催化剂时, 过渡金属有时以氧化形式存在。例如, Cu₂O 可作为高选择性 CO₂-CH₃OH 转化的助催化剂, 由于在其表面发生羟基化反应, 从而促进氢转移反应。Cu²⁺ 在 CH₃OH 的形成中起着重要的作用。当处于激发态时, 与其他金属相比, 铜能够增加活性位点的电子密度, 促进 CO₂RR 的多电子转移。Chang 等^[11] 制备了多面体 (立方体、截断菱形十二面体和球体等) Cu₂O 用于光催化还原 CO₂, 发现立方型 Cu₂O 的 CO 产率最高为 0.09 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Cheng 等^[12] 将共掺杂的 CeO₂ 引入到高结晶聚三嗪酰亚胺 (CeCo-PTI) 中, Co 原子分散在 CeO₂ 载体的晶格结构中, 在不添加任何牺牲剂的情况下, CH₄ 产率达到了 181.7 μmol·h⁻¹·g⁻¹。

二氧化钛 (TiO_{2-x}) 催化剂因其优异的光催化性能而受到广泛关注。Rambabu 等^[13] 利用氧化石墨烯 (GO) 包裹 TiO₂ 纳米管作为光催化剂将 CO₂ 还原为 CO。结果显示, 还原氧化石墨烯 (rGO)/TiO₂ 纳米管 (MLNTs) 表现出最高的光催化活性, CO 的形成速率与石墨烯支撑的纳米 TiO₂ 晶体相比高出一个数量级。Nur 等^[14] 采用葡萄糖为前驱体制备碳掺杂 TiO₂ 用于 CO₂ 还原成甲醇, 证明了碳掺杂 TiO₂ 的低带隙和紫外光吸收能力有所提高。Hou 等^[15] 利用金掺杂 TiO₂ (TiO₂/Au), 在可见光催化下, 其催化 CO₂ 转化为甲烷的能力是原始 TiO₂ 的 24 倍。Lee 等^[16] 将 Cu 原子掺杂到 TiO₂ 表面晶格中, 导致 Cu 原子附近自发形成 O 空位。Cu 原子和 O 空位的共存提高了 CO₂ 还原效率。以 MgO 为代表的碱性金属氧化物会与 CO₂ 相互作用形成稳定的 MgCO₃, 限制半导体催化剂活性。由于 CO₂ 是一种 Lewis 酸, 可以显著提高半导体对 CO₂ 的吸附能力。研究显示负载少量 MgO (1wt%) 的 TiO₂ 可以促进光催化 CO₂RR 生成 CO、CH₄、HCOOH 和 CH₃COOH, 但过量的 MgO 负载会降低光催化性能^[17]。Wang 等^[18] 也证实了引入有缺陷的 TiO₂ 结构的合成能够调节其光催化性能, 这使金属-TiO_{2-x}、氧化物-TiO_{2-x} 和 TiO_{2-x}-碳基等光催化剂在 CO₂ 还原方面具有优异的催化性能。

1.1.2 混合金属氧化物光催化还原 CO₂

混合金属氧化物 (MMO) 纳米颗粒由于其高比表面积和均匀的孔径分布从而被用作纳米合金催化剂前驱体, 并用于生产高活性的纳米材料, 因此 MMO 半导体在光催化领域得到了广泛的应用。MMO 纳米复合材料具有带隙多样性, 如 ZrO₂/ZnO、ZrO₂/CeO₂、ZrO₂/SnO₂、ZrO₂/SiO₂/g-C₃N₄ 等, 其能够从电子结构、中间结合模式和表面应变等方面调整 CO₂RR 结合能从而高效还原 CO₂^[19-21]。Farid 等^[22] 合成了混合氧化锆-锰纳米线, 在紫外光下水为溶剂用于 CO₂ 的光还原, 纳米线平均光催化还原 CO₂ 为 CH₄ 的效率为 1.46 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Dong 等^[23] 利用多孔配位网络材料 (PCN)-250-Fe₂M 作为光催化剂以 Fe₂M (M=Mn, Zn, Ni, Co) 簇为金属源用于光催化还原 CO₂。双金属 PCN-250-Fe₂M (M=Mn, Zn, Ni, Co) 磁性金属有机框架 (MMOFs) 对 CO₂ 转化为 CO 具有更高活性和选择性。Wang 等^[24] 合成了 CuOX 分散在多晶 ZnO 中的杂化光催化剂 (CuOX/p-ZnO)。在光照条件下, CO₂ 还原为乙烯 (C₂H₄) 的选择性为 32.9%, 转化速率为 2.7 μmol·h⁻¹·g⁻¹。

1.1.3 钙钛矿氧化物光催化还原 CO₂

作为 CO₂ 还原光催化剂的钙钛矿氧化物具有催化活性高、成分灵活、带隙可调、稳定性好等优点受到广泛关注^[25-26]。基于卤化钙钛矿的光催化剂能够同时实现光催化 CO₂ 还原和甲醇氧化, 并得到光催化的 CO₂-CO 转化率为 1 835 μmol·g⁻¹·h⁻¹^[27]。Idris 等^[28] 研究了双钙钛矿的异质结构 Cs₂AgBiBr₆/Sr₂FeNbO₆ (CABB/SFNO), 证明其可提高电荷分离效率从而实现高效的光催化。光催化产物 CO 和 CH₄ 产率分别为 50.00 和 8.12 μmol·g⁻¹·h⁻¹。Teh 等^[29] 研究了硫掺杂 Bi₂WO₆ 钙钛矿纳米片 (S-BWO), 其改善 CO₂ 吸附并降低了光催化剂的功函数, 在阳光照射下其还原 CO₂ 性能提高了 3 倍。将窄带隙钙钛矿硫氧化物 Ba₂Bi_{1+x}Ta_{1-x}O_{6-y}S_y 用于光催化还原 CO₂ 生成 C₂H₆, 钙钛矿硫氧化物的电子利用率为 65.6%, C₂H₆ 产率超过 5.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹^[30]。Raziq 等^[31] 合成 S 和 C 共掺杂的 Sr₂CoTaO₆ 光催化剂, 其在可见光催化下 CO₂ 的还原效果比原始 Sr₂CoTaO₆ 高 11 倍。卤化物和氧化物双钙钛矿 (HODP) 在开发用于光催化应用的高效和环保光催化剂方面具有巨大潜力。

1.2 金属硫化物

金属硫化物为 CO₂ 还原中常见的光催化材料,

如 CdS、ZnS、MnS 和 Bi₂S₃ 等。Cao 等^[32] 通过浸渍法将单个 Au 原子负载到 CdS 表面。由于 Au5d 和 S2p 轨道的强杂化加速了向表面的光电转移, 产生了更多的电子促进了 CO₂ 还原。Cai 等^[33] 对掺杂 Ru 原子的 CdS (0.86%Ru/CdS) 的研究也得出了类似的结论, 使催化剂中光生电荷和空穴的分离效率提高, 并且由于 Ru 原子具有吸附 CO₂ 能力, 进而提高了 CdS 生成 CH₄ 的效率。同 TiO₂ 一样, CdS 也可以与单分子光催化剂结合。Bi 等^[34] 通过静电相互作用将钴基复合物分子组装到 CdS 表面, 非共价相互作用可以加速电子转移从而增加 CO₂ 还原效率。

1.3 高分子材料

石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 由于其具有中等带隙 (高导带 (CB) 势)、优异的稳定性、独特的层状结构和成本效益等特性在 CO₂ 还原方面的潜力得到了广泛的探索^[26-27]。由于 g-C₃N₄ 的性质和独特的结构, 其与各种其他类型的材料 (层状双氢氧化物 (LDH)、MXenes、MOF 和钙钛矿等) 构建一种有效的异质结构的复合材料被广泛研究^[35], 同时 g-C₃N₄ 可以通过负载具有特定功能的金属单原子来获得良好的光催化 CO₂ 还原性能。Dao 等^[36] 制备了 NH₂-MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ 的异质结构光催化剂用于光催化还原 CO₂ 生成 CO, 其收率为 132.8 μmol·g⁻¹, 比 NH₂-MIL-101(Fe) 高 3.6 倍, 比单一 g-C₃N₄ 高 6.9 倍。Ghosh 等^[37] 研究了基于 g-C₃N₄ 的异质结构光催化 CO₂ 还原的研究进展与 g-C₃N₄ 基异质结构最常用的合成策略。并对影响其性能的设计因素 (CO₂ 吸附/活化和载流子分离) 进行了分析。Huang 等^[38] 采用沉积法制备的 Co²⁺/g-C₃N₄ 单原子光催化剂可将 CO₂ 还原为 CO。Wang 等^[39] 通过硼原子和氧原子将 Ni 与 g-C₃N₄ 结合, 单个 Ni 原子可以捕获光电子并激活吸收的水分子, 产生活性物质 (H⁺), 生成相当数量的 CH₄ 和 CO。Prasad 等^[40] 讨论了基于 g-C₃N₄ 的异质结构设计以研究 CO₂ 还原的光活性。分析 g-C₃N₄ 基异质结构、半导体支持的 g-C₃N₄ 基异质结构、GO 支持的 g-C₃N₄ 基异质结构、非金属或过渡金属支持的 g-C₃N₄ 基异质结构、金属有机框架支持的 g-C₃N₄ 基异质结构。说明了改性 g-C₃N₄ 基异质结构用于 CO₂ 光转化的挑战。

1.4 石墨烯材料光催化还原 CO₂

石墨烯和 GO 因其优异的延展性、较大的比表面积和良好的光催化性能引起了广泛的研究^[41]。

与 g-C₃N₄ 相比, 石墨烯材料必须使用光敏剂和牺牲剂。石墨烯材料由于缺乏与金属原子直接配位的 N 元素, 需要经过修饰和掺杂使石墨烯与金属原子配位^[42]。例如通过 C 原子 (M-Cx) 直接将单个金属原子固定在石墨烯晶格上^[43], 或掺杂 N 和 O 元素, 产生可与金属配位的杂原子位 (M-Nx)^[44]。Zhang 等^[45] 通过酞菁钴 (CoPc) 将单个 Co 原子加载到超导炭黑上, 研究了以石墨烯作为支撑材料的锚定在商用超导炭黑上的 Co 单原子 (Co-SA-SP-800), 以 [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (bpy=2, 2'-联吡啶) 为光敏剂, CO 产率最高为 9 076 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Li 等^[46] 利用 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 作为光吸收剂, 三乙醇胺 (TEOA) 作为空穴牺牲剂, 通过热驱动气态酸将 Fe³⁺ 转移到富氮碳上形成 Fe-N₄O 物质, 在 NC 上引入 Fe 单原子大大提高了 CO₂ 还原活性。Gao 等^[47] 采用 GO 作为支撑材料, Co²⁺ 可以直接与表面的 O 原子配位形成 Co—C/O 基团, CO 生成的量达到 678 μmol·h⁻¹·g⁻¹。

1.5 金属有机骨架

MOFs 材料是由金属活性中心和有机配体组装而成的结晶多孔材料。其由络合反应形成, 具有聚合物和配位化合物的双重特性, 比表面积大、孔隙率高、孔径大、吸附能力强、纯度和结晶度高、可调节形状和可调节的孔壁官能团、易于实现金属离子和有机配体的功能化等优点, MOFs 在光催化还原 CO₂ 中得到了广泛的应用。Zhang 等^[48] 通过加入 Co 元素, 并证明了 Co 以单原子形式进入 MOFs 晶格。Co 原子的存在提高了卟啉单元的电子空穴分离效率, CO 产率达到 200.6 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Ren 等^[49] 采用油浴法制备了 Co/MOFs 纳米片。利用 1, 4-萘二羧酸作为有机连接剂, 从而改善光催化过程中的电子转移、吸附和反应活性, CO 产率可达 39.70 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Wang 等^[50] 以 ZIF-67 为模板, 采用顺序模板法合成了 Co₃O₄ 十二面体的中空多壳结构。十二面体 Co₃O₄ 的催化性能明显优于纳米 Co₃O₄ 和球形 Co₃O₄。CO 产率达到 46.3 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Li 等^[51] 制备了柔性双金属光催化剂, Cu 和 Ni 以各自的单位点形式封装在 MOF-808 中, 两个单原子的联合作用可使 CO₂ 还原成 CH₄ 的产率达到 158.7 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 选择性为 99.4%。

光催化过程是依赖于光驱动的化学反应, 不同的催化剂和反应条件将产生不同的特定产物, 具体产物的差异源于反应的机制。光催化剂的光催化效

能与半导体的能带结构有关,也与异质结光催化剂中之间的电子空穴转移有关。光催化还原 CO₂ 可产生一系列产物,包括 CO、CH₄、HCOOH、CH₃OH 和其他碳氢化合物。例如,通过 8 电子光催化还原反应,在纯金属 TiO₂ 光催化剂存在下,产物为 CO 和 CH₄。当 TiO₂/g-C₃N₄ 作为光催化剂时,除了生成 CO 和 CH₄ 外,还可得到 HCOOH,而铁卟啉光催化剂可以将 CO₂ 转化为 CH₄^[52-53]。

可见大多数光催化剂优先将 CO₂ 还原为 CO、CH₄ 或 HCOOH 等产物,而不是由两个或两个以上碳原子 (C²⁺) 组成的碳氢化合物(如醇)。过渡金属产生的能级可以调整电子结构和抑制载流子复合也会影响产物的选择性。当带隙进一步减小时,单金属原子在光催化 CO₂ 还原过程中不仅可以改变电

子传递能力,还可以调节反应途径,不同载体材料的金属原子之间存在共性从而提高产物的选择性。例如 Cu 是一种对^{*}CO 中间体和^{*}H 中间体表现出相反吸附能的元素,用于材料吸收光和储存多电子过程更有利于形成大比例的 C²⁺ 产物,因此 Cu 具有促进 C²⁺ 产物形成的独特能力,Cu 基催化剂对 CH₄ 有更好的选择性。此外,由于具有较大的比表面积,对 CO₂ 吸附活性较高,MOFs 和共价有机框架 (COFs) 材料对产物也具有特定的选择性。在光催化还原 CO₂ 体系中,不仅催化剂的特性对产物的种类有很大的影响,光强、反应体系、pH、温度、压力等反应条件对产物的种类也有很大的影响。表 1 总结了一些半导体光催化剂复合材料用于光催化还原 CO₂ 效能与产物^[54-63]。

表 1 部分非金属或金属负载半导体光催化剂复合材料用于 CO₂ 还原

Table 1 Several non-metallic or metal supported semiconductor photocatalyst composites for CO₂ reduction

Photocatalyst	Main product	Photocatalytic activity	Ref.
m-CeO ₂ /g-C ₃ N ₄	CH ₄ and CO	CH ₄ : 13.88 μmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹ ; CO: 11.8 μmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	[54]
SrCO ₃ /SrTiO ₃	CO	CO: 23.82 (100) μmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	[55]
Fe ₂ O ₃ /Cu ₂ O	CO	5.0 μmol·g ⁻¹ catalyst	[56]
Cu ₂ ZnSnS ₄ -ZnO	CH ₄	138.90 μmol·g ⁻¹ ·L ⁻¹	[57]
TiO ₂ -SiO ₂	CH ₄	2.42 μmol·g ⁻¹	[58]
Cu/TiO ₂	CH ₃ OH	1.8 μmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	[59]
Sulfur-doped g-C ₃ N ₄	CH ₃ OH	1.12 μmol·g ⁻¹	[60]
ZnPc/TiO ₂	HCOOH	978.6 μmol·g ⁻¹ catalyst	[61]
GO-TiO ₂	CH ₃ OH/C ₂ H ₅ OH	47.0 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ /144.7 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[62]
Bi ₂ S ₃	HC(O)OCH ₃	300.94 μmol·g ⁻¹	[63]

Notes: m-CeO₂—Mesoporous-CeO₂; GO—Graphene oxide; ZnPc—Zinc-phthalocyanine.

光催化 CO₂ 还原过程可在温和的条件下(室温和常压)进行,最大程度地减少了对苛刻反应条件或额外能源输入的需求,并对特定反应具有高选择性,可最大限度地减少不必要的副产品。但此方法效率有限,光生电子-空穴对的快速重组会降低整体效率。与电催化、光电催化方法相比,光催化的效率可能较低,且对所需产品实现高选择性难以控制。此外,许多光催化剂都有光吸收限制,通常只在紫外线或可见光范围内有效,吸收范围有限。同时光催化剂在较长时间内的稳定性和耐久性可能是一个难以解决的问题。目前寻找具有可见光响应稳定性的光催化剂对于减少 CO₂ 仍然是一个巨大的挑战。由于太阳辐射中紫外线的比例很小,应需要把重点放在可见光敏催化上。开发并改性光催化响应材料(包括金属氧化物、金属硫族化合物和其他有机-无机杂化材

料)以提高其 CO₂ 还原效率,仍是一项重要工作。此外,实现对特定产物的高选择性和控制产物的分布在光催化 CO₂ 还原的实际应用也至关重要,选择适宜的催化剂和反应条件以实现 CO₂ 直接光化学转化为甲醇和其他有用的化合物仍然是一个重要的研究目标。

2 电催化还原 CO₂

电催化 CO₂RR 是一种清洁、高效的方法。该过程首先通过电能激活 CO₂,在催化剂表面形成 CO²⁻,然后通过电子(e⁻)和/或质子(H⁺)转移生成各种中间体和产物。催化剂对提高电催化还原 CO₂ 的反应效率和选择性起着至关重要的作用。目前,各种类型的催化剂已经被用于 CO₂ 还原,包括金属、金属合金、金属氧化物和有机化合物等(图 2)。通过调节催化剂组成、结构和反应条件之间复杂的相互作用及电极电位等影响因素,

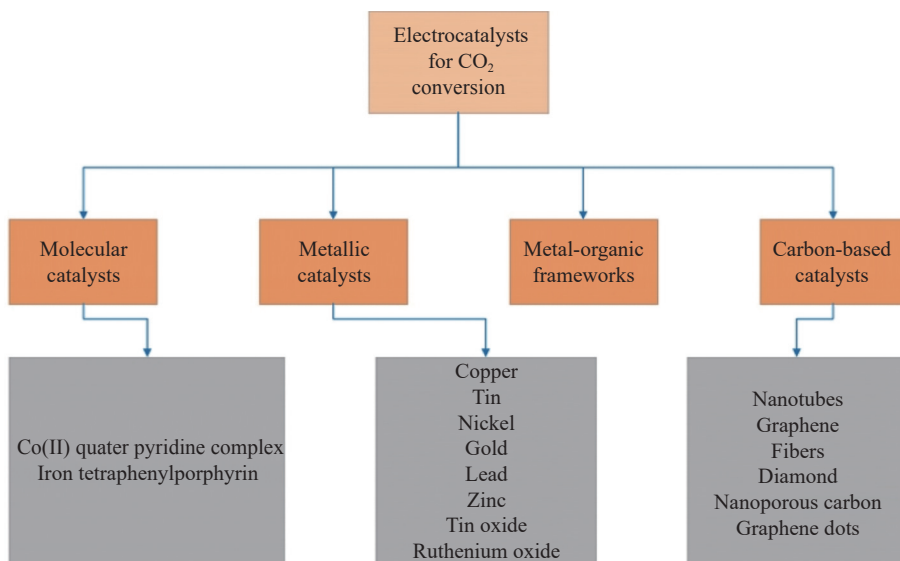


图2 用于CO₂催化还原/转化为增值产品的常见电催化剂的分类^[6]

Fig. 2 Classification of common electrocatalysts for CO₂ catalytic reduction/conversion to value-added products^[6]

电催化还原 CO₂ 反应能够产生 CO、CH₄、C₂H₄、HCOOH 和其他化学物质。

2.1 金属催化剂

2.1.1 单金属电催化还原 CO₂

由于 Cu 吸附能适中，因此 Cu 是能将 CO₂ 转化为 C²⁺产物的最有效单金属催化剂^[64]。为了提高催化剂在 CO₂-C²⁺产物转化中的性能，人们采用了各种方法，包括构建晶界、控制形态、调整表面氧化态、改性催化剂表面、掺杂或合金化等^[65-68]。Yang 等^[66]合成了具有互连结构的 Cu/Cu₂O 纳米晶体，用于从电化学 CO₂ 还原反应 (ECO₂RR) 中高效生产 C²⁺产物。与 Ag/AgCl 相比，在 2.0 V 的应用电位下，相对于 Ag/AgCl，C²⁺法拉第效率最高可达 75%。Yuan 等^[69]将氧化铜颗粒负载于层状硅酸铜片上构建 Cu⁰-Cu⁺位点，以提高 CO₂ 电化学还原 (CO₂ER) 性能，其 C₂H₄ 法拉第效率为 51.8%。这是由于 Cu⁰-Cu⁺对的协同作用使 CO₂ER 活性增强，促进电子转移，再加上 Cu⁺对 CO 的强吸附作用，进一步促进 C-C 耦合。

2.1.2 双金属电催化还原 CO₂

由于双金属电催化剂具有很大的灵活性，其可以调整电化学 CO₂ 还原的催化活性和选择性。Ismail 等^[70]采用不同金属间相的金-锡双金属纳米颗粒电催化还原 CO₂，形成液相甲酸和气相合成气 (CO+H₂)，证明了金属间相双金属相对于 Au 和 Sn、NPs 及其物理混合物的优势。Tan 等^[71]制备了高选择性的 ZnAlCe-三元金属氢氧化物 (ZnAlCe-

THs) 纳米复合电催化剂材料，ZnAlCe-THs 纳米复合材料的层状结构有利于电子转移及 CO₂ 和质子转移，其高比表面积为电催化还原反应提供了更多的反应活性位点。Gonglach 等^[72]研究了固定化钴 A₃-Corrole 催化剂体系中 CO₂ 向乙醇或甲醇的电势依赖性异质电还原。在中等酸性的水性介质 (pH=6.0) 中，钴改性的碳纸电极对乙醇生产的法拉第效率为 48%。Huang 等^[73]采用钴 (II) 酞菁催化剂在水溶液中将 CO₂ 电催化还原为 CO，其法拉第效率高达 96%，长期周转频率为 11 412 h⁻¹，且该催化剂在沸水、酸或碱条件下均保持稳定。Jiang 等^[74]发现纳米多孔结构的 ZnO 电催化还原 CO₂ 的 CO 法拉第效率和电流密度明显提高，CO 法拉第效率达 92.0%。这可能由于纳米多孔结构增加了表面积和更多的配位不饱和表面原子而促进了 CO₂ 在纳米多孔 ZnO 上的电催化还原。Zhang 等^[75]采用 InS 纳米棒催化剂还原 CO₂ 且在宽电位窗口下选择性生产甲酸盐，其法拉第效率达到 90% 以上。同时，硫的存在可以加速 H₂O 与 CO₂ 的活化反应，促进催化剂表面形成[•]OCHO⁺中间体。此研究表明额外的耦合阳极甲醇氧化反应 (MOR)，双电极电解系统可以实现高能效和高附加值的甲酸盐生产，从而降低能耗。其他金属 (Zn、Mn 等) 也被用于制备 CO₂RR 的双金属催化剂。Wang 等^[76]研究 ZnO-ZrO₂ 双金属固溶体氧化物催化剂。与传统金属催化剂不同，其固溶体结

构具有双活性中心反应位 (Zn 和 Zr)。当 CO₂ 的单通道转化率超过 10% 时, CH₃OH 的选择性保持在 90% 左右。Zhang 等^[77] 设计一种 2D 层状 Pd/SnO₂ 催化剂, 该催化剂具有大表面积的 2D 超薄 Pd 纳米片, 可以提供丰富的电催化活性位点。Pb—O—Sn 界面的存在削弱了 CO 与 Pb 的结合, 提高了电催化的稳定性和选择性。

2.2 金属有机骨架

与分子催化剂相比, MOFs 基催化剂在活性和选择性方面表现出更高的性能。MOFs 是基于有机连接剂和无机金属离子中心的无机配位化学, 通常由金属节点和有机配体/连接体构成, 由于其超高的表面积、结构多样性和化学可调性, MOFs 在气体吸附和分离、催化、生物医学等领域受到了广泛的关注^[78]。由于以下优点, MOFs 在电化学 CO₂RR 中也显示出应用前景。MOFs 的多孔结构可以促进 CO₂ 的吸附/活化, 缩短 CO₂ 分子与金属活性位点之间的运输距离^[79]。MOFs 中的金属团簇有助于提高催化活性并且用不同官能团修饰有机配体可以调节吸附在催化活性位点上的不同关键中间体的自由能。但 MOFs 通常需要苛刻的合成条件, 包括高成本、低收率、持续时间长、后纯化和涉及有机溶剂。因此, 简便合成方法是一个迫切需要研究的领域。Zhuo 等^[80] 采用 3 种柔性三氮化铜 (I) 框架, 通过调整三氮化铜配体与二甲基、二乙基和二丙基的侧基, 分别表示为 MAF-2 ME、MAF-2 E 和 MAF-2 P, 从而高效地将 CO₂ 还原为碳氢化合物。Yi 等^[81] 通过电化学方法对 2, 3, 6, 7, 10, 11-六羟基三苯基 Cu-MOF (CuHHTP) 进行修饰, 表示为 Cu₂O/CuHHTP, 结果表明, 该催化剂对烃类具有优异的 CO₂RR 性能, 主要产物为 CH₄, 少量为 C₂H₄。Zhou 等^[82] 以 Cu-四 (4 羧基苯基) 卟啉 (CTP) 为构建块构建的多孔框架 (表示为 CPFs), 该框架表现出高效和选择性的 CO₂ 向碳氢化合物的转化, CPFs 在 -1.4 V 下对 CH₄ 和 C₂H₄ 的总法拉第效率 (FE) 为 73.6%, CPFs 的多孔结构具有优异的 CO₂ 吸附能力, 并提供了丰富的 Cu 活性位点, 促进了 CO₂ 的还原。Zhao 等^[83] 以 Cu 掺杂的 ZIF-8 为前驱体, 研究了单原子 Cu 粘附在 N 掺杂的多孔碳上 (Cu-SA/NPC), 可以将 CO₂ 转化为 C²⁺产物, 包括 CH₃COOH、C₂H₅OH 和 CH₃COCH₃, 其中 CH₃COCH₃ 是主要产物。

2.3 碳基催化剂

石墨烯已被广泛用作储能和催化剂的功能材料^[84]。在石墨烯中引入氮原子作为催化剂, 可以获得更优异的性能。Zhang 等^[85] 通过原位转换制备了一种 SnO₂ 纳米晶和 N 掺杂石墨烯组成的有效 SnO₂/N-rGO 催化剂。所制备的 SnO₂/N-rGO 电催化剂对 CO₂ 还原成甲酸具有较高的活性、选择性和长期稳定性, 甲酸和 CO 生成的 FE 达到 89%。Huang 等^[86] 合成了分散在氮掺杂石墨烯上的部分氧化钴纳米颗粒, 在 -0.90 V (vs 标准氢电极 (SHE)) 下可选择性电催化 CO₂ 还原为 CH₃OH, 最大 FE 为 71.4%。Hu 等^[87] 利用金属和氮掺杂的多孔碳电催化剂 (M-N-C) 将 CO₂ 转化为 CO 并与多壁碳纳米管上的金属卟啉相比。在 -0.67 V 下的 CO 法拉第效率最高可达 93%。

电催化 CO₂RR 可生产多种 C1 产品 (CO、HCOOH、CH₃OH、CH₄) 和 C2 产品 (CH₃CH₂OH、C₂H₄)。电催化 CO₂ 还原反应的产物取决于所用的电极材料, 主要分为三类: 甲酸选择性金属 (Pb、Sn、In 等)、CO 选择性金属 (Au、Ag、Zn 等) 和 H₂ 选择性金属 (Ni、Fe、Pt 等)。因此, 可以通过选择金属阴极来改变电催化还原 CO₂ 的产物。对于单金属阴极, Cu、Au、Ag 和 Zn 对 CO 具有较高的选择性; In、Pb、Sn、Cd 电极电催化还原 CO₂ 的主要产物是甲酸盐; Ni、Fe、Pt 和 Ti 电极电催化几乎完全生成 H₂。采用过电位较低的高性能催化剂, 电催化 CO₂RR 可以有效地将 CO₂ 转化为 CH₃OH。铜基催化剂也广泛应用于 CO₂RR 产 CH₄ 过程。Cu 基材料对 CO 或 HCOOH 以外的高价值碳氢化合物 (CH₃CH₂OH、C₂H₄) 具有最强的选择性, 同时优化 Cu 基催化剂形貌或结构可以提高电催化 CO₂RR 的 C—C 偶联性能和 C²⁺选择性。此外, 大多数 MOFs 催化剂电催化 CO₂RR 倾向于生成单碳 (C1) 产物, 如 CO、HCOOH、CH₄, 其主要原因是框架中分离的催化位点之间的距离太大, 限制 C—C 向 C²⁺产物形成的有效耦合。除催化剂外, 电解液对电催化 CO₂RR 也有显著影响。在酸性条件下, 有利于析氢副反应的发生, 其氢气产率比中性条件下高 10 倍以上。而在高过电位下, 浓度较低的电解质可以抑制析氢反应。常用的电解质有碳酸盐、氢氧化物、碱性阳离子和一些阴离子如卤化物等。离子的类型和电荷也会影响 CO₂ 的还原率, 溶剂性质 (含水、有机或混合)、

pH 值、电导率、黏度、缓冲能力和电解质类型也决定了产物的分布和整个过程的法拉第效率。表 2^[84, 88-95] 与表 3 总结了部分用于电催化还原 CO₂ 的催化剂的相应反应电位及还原产物。

与光催化相比，电催化还原 CO₂ 可精确控制电极电位，实现高转化效率，可根据催化剂的不同选择性生产不同的产品。同时电催化还原 CO₂ 具有可扩展性，适合大规模工业应用。但电解过程通常需要大量能源投入，并且电催化电极具有敏感性，电催化剂的性能会受到电极材料及其界面的影响。同时电解质的选择和稳定性会影响电催化系统的整体效率和使用寿命。CO₂ 电催化还原主要挑战是催化剂的开发，催化剂可以选择性地将 CO₂ 转化为特定的所需产物，同时最大限度

地减少不需要的副产物的产生。产物取决于催化剂材料的选择、反应条件和应用电位等因素。调整催化剂性质和反应参数可以更有效和选择性地控制 CO₂ 还原过程。尽管 CO₂ 电催化具有潜力，但仍面临着转化效率低、与析氢反应 (HER) 竞争及催化剂稳定性差等挑战。通过开发新型催化剂、改善反应动力学和加强对复杂反应网络的理解来解决这些问题。综上所述，CO₂ 电催化还原是电化学、催化、材料科学和可持续能源交叉的多学科研究领域。这一领域的成功可以使可持续燃料和化学品的生产成为可能，同时减少碳足迹。它有望为 CO₂ 减排和可再生能源的整合做出贡献，为解决这个时代一些最紧迫的挑战提供创新的解决方案。

表 2 一些用于 CO₂ 还原的选择性电催化剂

Table 2 Some selective electrocatalysts for CO₂ reduction

Electrocatalyst	Electrolyte	Main product	Corresponding overpotential	Ref.
Fe-N ₄ O	0.1 mol/L KHCO ₃ , pH=6.8	CO	470 mV	[88]
In(OH) ₃ -Cu ₂ O	0.7 mol/L KHCO ₃	CO	290 mV	[89]
BiOI	0.5 mol/L NaHCO ₃ , pH=6	HCOOH	-0.40 V	[90]
Pyridoxine modification graphene oxide (GO-VB ₆ -Cu)	0.1 mol/L KHCO ₃ , pH=6.8	CH ₃ CH ₂ OH	0.14 V	[84]
Graphite/carbon nanoparticle (NPs)/Cu/polytetrafluoroethylene (PTFE)	7 mol/L KOH, pH>14	C ₂ H ₄	-0.63 V	[91]
Cu ₂ O/ZnO/Graphene (GN)	0.5 mol/L NaHCO ₃	C ₃ H ₇ OH	-0.90 V	[92]
Cu/TiO ₂ /GN	0.2 mol/L KI, pH=6.62	C ₂ H ₅ OH	0.84 V	[93]
Bi nanosheet	0.1 mol/L KHCO ₃ , pH=6.8	HCOOH	420 mV	[94]
Nanoporous Au-Sn (NPAS)	0.5 mol/L KHCO ₃ , pH=7.2	CO	0.45 V	[95]

表 3 CO₂ 还原的主要产物及其对应电位 (pH=7)

Table 3 Main products of CO₂ reduction and their corresponding potentials (pH=7)

Reaction	E ⁰ (vs NHE)/V	Product
CO ₂ + e ⁻ → •CO ₂ ⁻	-1.90	•CO ₂ ⁻ anion radical
2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ C ₂ O ₄	-0.87	Oxalate
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	-0.61	Formic acid
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0.53	Carbon monoxide
CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	-0.48	Formaldehyde
CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	-0.38	Methanol
2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	-0.33	Ethanol
2CO ₂ + 14H ⁺ + 14e ⁻ → C ₂ H ₆ + 4H ₂ O	-0.27	Ethane
CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0.24	Methane

Notes: E⁰—Standard electrode potential; NHE—Normal hydrogen electrode.

3 光电催化还原 CO₂

光电催化 (PEC) 还原 CO₂ 的研究背景根植于光催化 (PC)、电催化 (EC) 和可再生能源领域。将光催化和电催化过程结合起来，就无需使用化石燃料作为电催化的动力源^[8]。光催化 CO₂ 还原是使用光活化的催化剂来驱动化学反应。半导体光

催化剂可以吸收太阳能，产生电子-空穴对，参与氧化还原反应，将 CO₂ 转化为不同的产物。电催化 CO₂ 还原的重点是利用电极促进氧化还原反应，电催化剂通过施加外部偏置电位促进 CO₂ 转化为所需产品。光电催化结合了这两个概念，利用光催化剂收集太阳能并产生电荷载体，电催化剂在

CO₂ 还原过程中提高反应动力学和选择性, 改善整体反应动力学。光电催化协同了两中催化方法的优势, 可加速光生电子的定向迁移, 最终提高还原效率, 其被认为是一种绿色高效的 CO₂ 转化方法^[96]。

光电催化的关键优势之一是其直接利用太阳能, 太阳能收集与电催化过程的结合减少了对外部能源的依赖^[97], 使其成为 CO₂ 转化的可持续方法。Wei 等^[98] 采用光电沉积法和水热法分别制备了碲化镉纳米颗粒 (CdSeTe NPs)/二氧化钛纳米管 (TiO₂ NTs) 和碲化镉纳米片 (CdSeTe NSs)/TiO₂ NTs 用于 PEC 还原 CO₂, 研究了 CdSeTe 结构与 PEC 性能之间的关系, 对 PEC 还原 CO₂ 具有一定的理论意义。Shen 等^[99] 利用含钴沸石咪唑酸盐框架 (ZIF9) 作为 CO₂ 固定和活化基质, Co₃O₄ 纳米线 (NWs) 作为光电催化剂, 构建了仿生光电催化界面, 证明 CO₂ 转化过程是一个瞬时质子耦合双电子转移过程。在该过程中, CO₂ 被光电催化转化为甲酸盐, 转化率与液态产物的选择性均较高。这为构建 CO₂ 吸附、活化和转化功能的仿生物光电催化界面以高效利用 CO₂ 资源提供了机会。Shen 等^[100] 以固有掺金 TiO₂ 为光收集器, 纳米管光子晶体 (TPC) 为光通道, 纳米铜粒子为 CO₂ 电催化剂, 构建多功能协同 PEC 界面, 以提高 PEC CO₂ 还原为甲酸的效率, 此研究为设计高效还原 CO₂ 光电阴极提供了一种有效的方法。Yuan 等^[101] 在泡沫铜基底上电沉积 Cu₂O 涂层而制成 Cu₂O 泡沫电极用于光电催化还原 CO₂, 以提高 CO₂ 还原成甲醇的速率。在 pH=10 的条件下沉积 20 min 的泡沫铜电极催化效果最佳。Rezaul Karim 等^[102] 通过 GO 与铁酸铜 (CuFe₂O₄) 的复合增强了在可见光下光电催化还原 CO₂ 的能力。复合催化剂中的 CuFe₂O₄ 和 GO 之间存在很强的相互作用, 通过捕

获 CuFe₂O₄ 中的光激发电子, GO 的引入减少了混合催化剂中的 e⁻/h⁺ 重组, 提高 CO₂ 还原的光电催化活性。Wang 等^[103] 采用光还原后电沉积的方法, 将 Ag 纳米粒子负载于 α-Fe₂O₃ 纳米线阵列 (Ag/α-Fe₂O₃)。Ag/α-Fe₂O₃ 光电极在 PEC 还原 CO₂ 过程中表现出了优异的催化性能和稳定性能, Ag 纳米粒子增强了电荷的产生和分离效率, 且提高甲醇产生速率与法拉第效率有良好的催化稳定性。Kobayashi^[104] 采用 Au 负载 N 掺杂的 TiO₂ 纳米阵列板作为光电阳极、Zn 掺杂 Cu₂O 作为阴极, 并设计构建了 PEC 器件, 实现了 CO₂ 向 CH₃COOH 的高效转化, 其法拉第效率高达 58.1% (91.5% 碳选择性), 这为 PEC 系统设计提供了新的思路。光电催化将 CO₂ 转化为多碳 (C²⁺) 化学品是通过多电子还原过程促进 C—C 偶联反应。C—C 偶联反应涉及碳-碳键的形成, 反应是以 CO₂ 为原料生产多碳化合物, 将碳原子组装成更大的结构, 进而实现 CO₂ 的高价值多碳 (C²⁺) 化学品转换^[105-106]。如将 CO₂ 还原成甲酸盐 (HCOO⁻), 甲酸盐是进一步进行 C—C 偶联反应的中间体, 再通过 C—C 偶联反应合成 C₂H₄ 和高碳氢等多碳化合物。偶联反应是 CO₂ 还原合成 C²⁺ 化合物的一种方法, 铜基催化剂在实现多电子转移步骤 (2e⁻、4e⁻、6e⁻、8e⁻) 以产生高价值多碳产品方面发挥着至关重要的作用与前景, 特别是在形成乙醇和乙烯等 C²⁺ 产物方面发挥着重要作用。这些催化剂为 C—C 偶联反应提供了活性位点, 高密度电子供应有助于中间产物的形成并促进偶联反应。不对称的 C—C 偶联, 可以避免 C—O 键的完全裂解, 从而生成所需的 C²⁺ 产物^[107]。PEC 系统旨在实现多电子还原反应, 促进 C-C 耦合以实现 CO₂ 的高效转化, 从而进一步推动了该领域的发展。表 4 中总结了部分光电催化体系还原 CO₂ 的产物及性能^[100, 108-115]。

表 4 用于 CO₂ 还原的几种光电催化界面Table 4 Several photoelectrocatalytic interfaces for CO₂ reduction

Catalyst	Number of electrons transferred	Main product	Yield/(μmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
Pt/TiO ₂	8	CH ₄	1 361	[108]
Cu@TiO ₂ -Au	2	HCOOH	N.A.	[100]
Au-ZnTe/ZnO	2	CO	N.A.	[109]
Rh grain boundaries (GBs)/TiO ₂	12	C ₂ H ₅ OH	12.1	[110]
NH ₃ /g-C ₃ N ₄	8, 6	CH ₄ , CH ₃ OH	1.39, 1.87	[111]
NH ₂ -C/Cu ₂ O	2	HCOOH	138.65	[112]
Co-ZIF9/g-C ₃ N ₄	2	CO	495	[113]
UiO-66/MoS ₂	8	CH ₃ COOH	39	[114]
Ni(II) MOF/g-C ₃ N ₄	2, 8	CO, CH ₄	13.6	[115]

Note: N.A.—Not available.

相比于光催化、电催化,光电催化综合了两者的优势,可同时利用太阳能和电化学过程,增加了能源利用率,并提高了还原 CO_2 的效率。光电催化解决了光催化中出现的电荷载流子重组问题,增强的电荷分离突破了光催化本身的局限性。但与单独的光催化或电催化过程相比,光电催化的效率可能较低。两种工艺的整合可能会带来复杂性,从而降低整体效率,设计高效的光电催化系统需要考虑材料选择、界面和系统优化以达到最佳性能。同时与电催化类似,光电催化对电极的选择也很敏感,光电催化系统的性能在很大程度上取决于电极的选择。选择合适的电极材料和界面对于实现理想的效率和稳定性至关重要。虽然电催化通常具有可扩展性,但将光催化整合到工艺中可能会给扩大光电催化系统的工业应用带来挑战。当前提高选择性和转化率仍然是光电催化还原 CO_2 的一个挑战。研究人员目前探索各种光催化剂和电催化剂,以提高光电催化的整体性能,且通过改变带隙能、表面改性和助催化剂集成等方式提高 CO_2 还原效率和产物选择性。开发可持续和高效的光电催化 CO_2 减排技术对应对气候变化和减少温室气体排放具有重要意义。现阶段,该领域的研究旨在催化剂设计、反应器工程和工艺的创新等,使光电催化更接近实际应用,并为更可持续和碳中和的未来做出贡献。尽管光电催化 CO_2 转化具有潜力,但与其他催化工艺相比,研究进展仍然缓慢。

4 光合作用还原 CO_2

随着对 CO_2 还原领域的不断深入研究,从光催化和电催化中固有的光吸收、电子传递和化学转化到光电催化在 CO_2 还原中的应用,说明了利用能源进行环境修复的过程在不断进步。光催化和电催化分别通过光诱导反应和电能利用的基本过程为 CO_2 还原奠定了基础,而光电催化则结合了两种方法,提高了 CO_2 还原效率。这种不仅代表着技术的进步,也代表着概念的演变。从而导致了人工光合作用的探索,自然环境下植物光合作用可以消耗大气中的 CO_2 并产生 O_2 ,是大气中 CO_2 减量的重要途径。其中,光催化是光合作用过程的关键步骤。受自然光合作用的启发,为了强化光合作用并提高 CO_2 的转化率,人工光合作用开始被广泛研究。人工光合作用综合了这些方法并进行创新,旨在以更可控、更高效的方式

模仿自然光合作用的过程,进而实现环境的可持续发展。

绿色植物通过自然光合作用(NPS)吸收光能,并将 CO_2 和水合成富能有机物,同时释放氧气^[82]。NPS由光反应和暗反应的两个连续步骤组成。光反应的特点是光驱动的水分子氧化释放电子,通过电子转移系统转移到烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADP^+),使其还原为还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADPH)。随后,在暗反应(碳固定)过程中,捕获的大气 CO_2 在三磷酸腺苷(ATP)和 NADPH 存在下转化为糖,ATP和 NADPH 作为氧化还原介质进一步将能量转化为化学键(图1)^[116-118]。然而,NPS的光能转换效率通常小于1%,远未达到30%的理论极限^[119]。

绿色植物的光合作用转化过程是一个集光收集、光诱导电荷分离、 CO_2 固定和催化作用于一体的综合系统。从自然光合作用过程中获得灵感,人工光合作用(APS)已成为减少大气 CO_2 含量和应对气候变化挑战的一项有前途的技术。 CO_2 的相对稳定性(标准自由能为 $-394.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和较高的单电子还原能(-1.9 eV 对正常氢电极(NHE))导致 CO_2 还原反应的重组能较高^[120]。 CO_2 还原的第一步为 CO_2 的活化,导致 CO_2 分子的弯曲,从而降低 CO_2 还原的活化能^[121]。当 CO_2 与过渡金属配位时,电子密度会从金属向 CO_2 净转移,从而形成 CO_2 的活化状态。受天然树叶的启发,许多研究者致力于开发人工光催化剂或光电催化剂,以实现将太阳光和 CO_2 直接转化为化学燃料^[122-123]。迄今为止,已有大量金属氧化物半导体(如 TiO_2 材料^[124]、 ZnCo_2O_4 ^[125]、 SrTiO_3 ^[126]等)作为催化剂用于还原 CO_2 。然而,由于半导体对 CO_2 的吸附和活化能力有限,其催化效率较差。生物杂化分子在自然界中广泛存在,对环境友好,其合理的利用进一步降低了这种光催化系统的成本,叶绿素是自然界中含量最丰富的一种卟啉,存在于大多数植物细胞中,是植物自然光合作用中将 CO_2 固定为多糖的最重要物质。因此提取和修饰叶绿素作为光催化剂,模拟自然光合作用进行 CO_2 还原被认为是最具环保潜力的策略之一。

4.1 光合作用机制

在光合作用中,绿色植物吸收自然光,从 CO_2 中合成氧气、ATP、生物质和碳水化合物,叶绿体类囊体膜中的色素膜-蛋白复合物,包括光

系统 I 复合物 (PS I) 和光系统 II 复合物 (PS II), 将太阳能转化为化学能。在光合作用中, 从太阳能到化学能的能量转换包括两个连续的电子传递过程, 分别发生在 PS II 和 PS I 中, 通过独特的 Z 型结构构建的电子传递链。光合作用反应方程式: $12\text{H}_2\text{O}+6\text{CO}_2+\text{阳光} \rightarrow (\text{与叶绿素产生化学作用})=\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{葡萄糖})+6\text{O}_2+6\text{H}_2\text{O}$ 。

4.2 叶绿素的结构及改性

叶绿素为镁卟啉化合物 (图 3), 包括叶绿素 a、b、c、d、f 及原叶绿素和细菌叶绿素等。叶绿素不稳定, 光、酸、碱、氧、氧化剂等都会使其分解。尤其在酸性条件下, 叶绿素分子很容易失去卟啉环中的镁成为去镁叶绿素。卟啉是高效的 CO₂RR 光催化剂, 它不仅作为光吸收中心生成电子-空穴对, 同时还作为多电子 CO₂RR 的催化中心, 对 Cx 产物有很好的选择性。卟啉是一类由 4 个吡咯类亚基的 α -碳原子通过次甲基桥 (=CH—) 互联而形成的大分子杂环化合物。卟啉以与金属离子配合的形式存在于自然界中, 如含有二氢卟吩与镁配位结构的叶绿素及与铁配位的血红素。卟啉或经过修饰的卟啉可以与铁、钴、铝等金属配位, 在助催化剂的共同作用下催化 CO₂ 与环氧化物共聚。叶绿素 a (Chl-a) 是自然界中含量最丰富的卟啉, 存在于大多数植物细胞中, 是植物自然光合作用中将 CO₂ 固定为多糖的最重要物质。

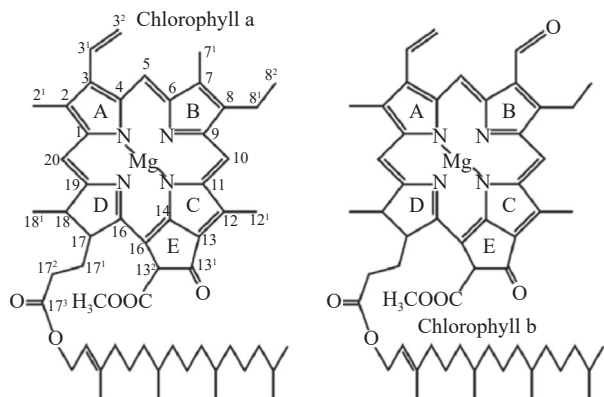


图 3 叶绿素 a 与叶绿素 b 结构示意图

Fig. 3 Structure diagram of chlorophyll a and chlorophyll b

但由于天然叶绿体系统对光谱吸收范围较窄 (从 400 到 700 nm), 目前研究人员通常用金属催化剂复合叶绿素或构建异质结构形成人工叶绿体, 从而拓宽太阳能的吸收范围^[127]。这些复合材料可被紫外光激发, 辐射跃迁释放的可见光可被叶绿体吸收, 从而加快光合反应的速度, 增强光合活

性。Liu 等^[128]以锌(II)-四-(4-吡啶基)卟啉 (ZnPy₄) 和 MnO_x 修饰锐钛矿型 TiO₂ 微球 (Mn/AMS) 为原料, 合成了杂化光催化剂用于还原 CO₂。CH₄/CO 产率为 44.1/20.9 mmol/(g·h), 光活性为 394.6 mmol/(g·h)。Zhang 等^[129]以 Ru(bpy)₃Cl₂ 为光敏剂, 共价三嗪框架 (CTF) 为电子传递助剂, α -Fe₂O₃ 为无机助催化剂, 构建了一种新型的有机-无机杂化人工电子传递接力光催化体系用于光催化还原 CO₂。这项工作为通过模拟自然光系统设计人工光催化系统来减少 CO₂ 提供一种新思路。Rao 等^[130]用三甲基铵基团功能化的铁四苯基卟啉络合物将 CO₂ 转化为 CO, 在环境温度和压力下在可见光照射下催化 CO₂ 到甲烷的 8 电子还原。Yuan 等^[131]研究高活性的铜紫外光敏剂 (PS), 用于可见光驱动 CO₂ 还原为 CO。将氧化还原活性 Cu 中心络合到天然有机染料上促进多电子还原。当以 Fe 卟啉为催化剂, 1, 3-二甲基-2-苯基-2, 3-二氢-1H-苯并 [d] 咪唑 (BIH) 为牺牲电子给体时, 与有机染料组分相比, CuPS 的光催化活性显著提高 (>50 倍)。利用卟啉光催化还原 CO₂ 和通过半导体与卟啉衍生物的杂化来制造高性能人工光合作用以实现太阳能驱动的 CO₂ 还原是十分有前途的研究方向。

此外, 叶绿素 a 作为一种敏化剂, 可拓宽光催化剂的吸光范围, 提高其光催化性能。孙晓丽^[132]利用位于叶绿素分子四吡咯大环上 C3 或 C17 取代基位置带羧基锚定基团的 3 种叶绿素 a 衍生物 (Chl-1、Chl-2 和 Chl-3) 敏化 TiO₂, 用于可见光下光解水制氢的研究。

通过铜的修饰可以提高 Chl-a 的稳定性, 因此可以利用 Cu 取代叶绿素中的 Mg 以提高其稳定性。此外, 叶绿素与碳点等碳材料复合形成多元催化剂可以增强其光合作用, 从而提高 CO₂ 的还原能力。Wu 等^[133]从蚕的粪便中提取出 Chl-a, 并与石墨烯结合作为 CO₂RR 的有效光催化剂 (g-Chl-a), 得到了 C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 3 种 C₂ 产物。用乙酸铜制备了 Chl-Cu (C₅₅H₇₂O₅N₄Cu), 当 Chl-a 的中心 Mg²⁺被 Cu²⁺取代后, g-Chl-Cu 对 C₂H₆ 的选择性和稳定性大大提高, 石墨烯与 Chl-Cu 分别作为氧化中心和还原中心, 通过两者之间的协同作用实现了光催化 CO₂ 还原成 C₂H₆ 的高选择性和稳定性。此外, 碳点不仅可以在实验室中增强自然光合作用, 还可以用于增强植物的光合作用, 从而显著提高光系统 II 的电子传递速率和光合效率。Xiao

等^[134]利用槲皮素衍生的碳点增强了自然光合作用,碳点在 300~400 nm 范围内表现出很强的吸光度,可以有效地将这些光子转化为可见的蓝光和红光以被天然叶绿体用于光合作用。与纯叶绿体相比,共组装的碳点/叶绿体的光合作用显著增强。Li 等^[135]通过微波合成远红碳点(FR-CD),可将紫外线 A (UV-A) 光转换为 625~800 nm 的远红光发射,可直接被叶绿体吸收和利用,以实现更高的光合作用活性,增加了 ATP 的产生。

石墨烯由于其优异的理化性质被广泛应用,利用卟啉和石墨烯的协同作用,将两者复合可以选择性地控制光生电子转移路径,提高 CO₂ 的转化率。同时,改变中心金属离子和接枝分支可提高催化活性和选择性。Wu 等^[136]研究了一种基于卟啉和石墨烯复合的新型光催化体系(图 4),该体系不仅具有较高的 CH₄ 转化率,而且仅在可见光照射下就能将 CO₂ 转化为乙炔。Piao 等^[137]研究一种由卟啉和石墨烯组成的光催化剂,在可见光下将 CO₂ 还原为碳氢化合物。该催化剂能有效地将 CO₂ 还原为烃类,特别是还原为 C₂H₄。

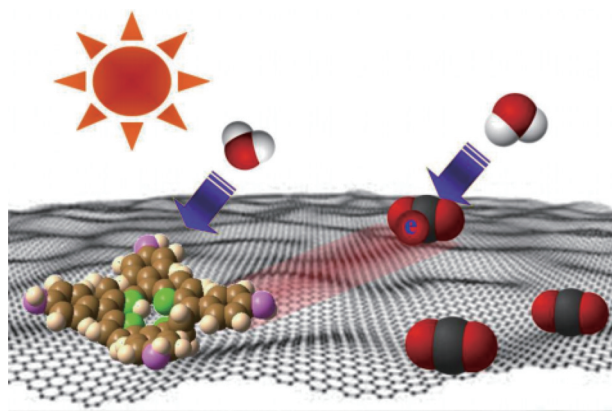


图 4 卟啉-石墨烯复合材料光生电子的转移过程^[136]

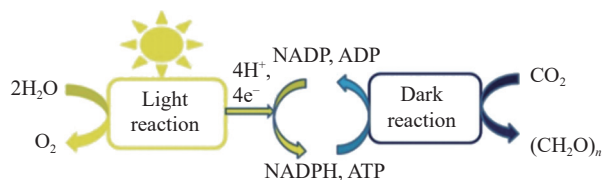
Fig. 4 Photogenerated electron transfer process of porphyrin-graphene composites^[136]

利用阳光作为 CO₂ 减排的驱动力提供了一种清洁而丰富的能源,减少了对化石燃料的依赖,并最大限度地减少了这一过程的碳足迹。基于光合作用的光催化 CO₂ 还原技术的进展在实验室环境中表明了碳捕获和利用的潜力。随着这一领域的研究不断深入,优化光催化系统的效率、选择性和稳定性仍然是一个主要的研究焦点。综上所述,光合作用在减少 CO₂ 中的作用是实现更可持续和更有气候适应性的未来的关键一步。通过利用阳光的能量和模拟自然光合作用过程,有望成

为减少 CO₂ 排放和推动向低碳经济过渡的关键技术。

4.3 人工光合作用还原 CO₂

叶绿素 (Chl) 作为天然光催化剂,驱动水分解的自氧反应产生分子 O₂,这是维持地球上好氧生命的关键过程^[138]。以自然光合作用 (NPS) 为灵感(图 5),当前一种被称为人工光合作用 (APS) 的很有前途的策略被提出,利用水作为还原剂将 CO₂ 转化为燃料。然而,与 NPS 相比,APS 的产氧量和转换效率较低。目前研究人员尝试在体外构建更高效的 APS 来模拟 NPS 系统转化太阳能。APS 主要分为两个方面:光系统 II (PS II) 模拟和光系统 I (PS I) 模拟^[139-141]。PS II 模拟主要是模拟 NPS 的光反应过程,指在体外构建光催化剂,分解水或其他有机电子给体,产生氧气或氢气等燃料^[142]。PS I 模拟是模拟 NPS 的光反应和暗反应,同时,通过在体外构建合适的光敏剂和电子介质,还原并产生辅酶 NAD(P)H,并与酶催化反应耦合,产生高附加值的化学物质^[143-145]。目前对人工光合作用对量子产率的关注主要集中在将 CO₂ 转化为燃料,而不是将 H₂O 分解为 O₂ 的过程,由于水的分解步骤是一个能量密集的上坡反应,因此开发新型光催化剂对提高 CO₂ 和 H₂O 的光反应效能是研究的重点。



NADP—Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate; ADP—Adenosine diphosphate; NADPH—Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate; ATP—Adenosine triphosphate

图 5 光合作用反应序列: 明暗反应

Fig. 5 Photosynthetic reaction sequence: Light-dark reaction

Lin 等^[146]研究一种在可见光下高效稳定的用于还原性烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH) 再生和 L-谷氨酸合成的微流控人工光合系统。该体系的 NADH 再生率达到 56.03%, L-谷氨酸最大产率为 98.3%。Zhao 等^[147]合成了一种新型三嗪全共轭二维 sp²-碳键共价有机框架并用其催化辅酶再生。辅酶辅助的 L-谷氨酸合成率在 12 min 内就达到了 97%,成功构建了高效的 PS I。Wang 等^[148]开发了一种氧化还原介质辅助系统,在光照下使用氢氧化铁镍电极进行水氧化,并使用锌/锌酸盐氧化还原储存还原能量,还原能量可以在黑暗条件下与

金纳米催化剂一起可控释放,自发地将 CO₂ 还原为 CO。此外,在碳固定期间施加的电流密度对太阳能利用效率和选择性具有独特的调整能力。Son 等^[149]通过简单的热处理合成了无定形氮化碳(CAN)催化剂,其 NADH 再生率在 1 h 内达到 62.3%,4 h 后酶催化底物的转化率达到 89.7%,表现出优异的生物催化光合作用性能。Yu 等^[150]通过微流控吹转(MBS)将叶绿素铜钠(ChlCu)的光子晶体和光催化剂与聚乙烯醇(PVA)的粘结剂偶联,喷涂出一种能够将 CO₂ 和水转化为 CO 和 O₂ 的复合光催化薄膜,获得高达 7.8 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 的氧催化产率。这为环境中温室气体捕获和利用提供了新思路。Miller 等^[151]利用微流体技术在细胞大小的液滴中封装和操作光合膜,开发出一种叶绿体模拟物,为酶或酶级联提供动力,并以多重和实时的方式分析它们的催化性能。

在一些人工光合作用系统中,CO₂ 还原的明暗反应可以同时进行或按顺序进行。为提高工艺的整体效率,实现反应物和产物的连续流动,结合光化学和电化学过程的混合系统使明暗反应同时发生是其中一种有效的方法。在这样的系统中,对于光反应阶段,光催化剂(如半导体材料或分子光敏剂)可以吸收太阳能并产生电子,然后利用这些高能电子还原 CO₂ 以生产有价值的化学产品。同时,暗反应可以发生在系统的单独部分,其中在没有光的情况下,光反应过程中产生的高能电子被提供给还原反应。暗反应可以通过电化学电池或催化剂来促进,利用光反应中产生的电子来驱动 CO₂ 的还原。人工光合作用中明暗反应的同时或顺序耦合是一个现今研究的热点,人们正在探索不同的策略和催化剂来优化这一过程并提高其效率。最终目标是开发实用且可扩展的人工光合作用系统,有助于减少 CO₂ 排放,并为化石燃料提供可持续的替代品。

5 结论

近年来,光合作用减排 CO₂ 领域取得了重大进展,标志着我们应对气候变化的关键转折点。本文综述了光催化、电催化、光电催化还原 CO₂、光合还原 CO₂ 的研究进展及明暗反应还原 CO₂ 的可行性。人工光合作用中同时进行明暗反应的光催化剂概念是一个值得研究和开发的领域。当前,光催化还原 CO₂ 领域的重点和难点主要包括以下几个方面:

(1) 光催化剂的设计和开发:设计开发新型光催化剂,优化修饰方法,以提高光催化效率;

(2) 转化效率低:由于动力学和热力学的限制,CO₂ 的转化效率往往很低。在保持选择性的同时提高效率仍然是一个重大挑战;

(3) 催化剂稳定性:由于光腐蚀、聚集等各种因素,催化剂会随着时间的推移而降解,从而影响其稳定性和使用寿命;

(4) 反应机制:所涉及反应的复杂性需要对反应机制和表面过程应有更深入的了解,需要进一步研究其电子传输、能量传递等过程,以优化催化剂和工艺;

(5) 选择性和产物分布:控制对所需产物的选择性和避免副产物的产生具有挑战性,实现高选择性对工业至关重要;

(6) 成本和技术发展:开发具有成本效益和高效的大规模应用的光催化系统仍然是一个重大挑战。

参考文献:

- [1] FU J W, JIANG K X, QIU X Q, et al. Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J]. *Materials Today*, 2020, 32: 222-243.
- [2] JIA C, DASTAFKAN K, ZHAO C. Key factors for designing single-atom metal-nitrogen-carbon catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 31: 100854.
- [3] CHAND S S, WALSH K J E, CAMARGO S J, et al. Declining tropical cyclone frequency under global warming[J]. *Nature Climate Change*, 2022, 12(7): 655-661.
- [4] PRABHU P, JOSE V, LEE J M. Heterostructured catalysts for electrocatalytic and photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(24): 1910768.
- [5] SHANG Z A, FENG X T, CHEN G Z, et al. Recent advances on single-atom catalysts for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Small*, 2023, 19(48): 2304975.
- [6] XIONG Z, WANG H B, XU N Y, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ on Pt²⁺-Pt⁰/TiO₂ nanoparticles under UV/Vis light irradiation: A combination of Pt²⁺ doping and Pt nanoparticles deposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 10049-10062.
- [7] ALKHATIB I I, GARLISI C, PAGLIARO M, et al. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO₂ reduction under visible radiation: A review of strategies and applications[J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 209-224.
- [8] OCHEDI F O, LIU D J, YU J L, et al. Photocatalytic,

- electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(2): 941-967.
- [9] HIRAGOND C B, POWAR N S, LEE J, et al. Single-atom catalysts (SACs) for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O: Activity, product selectivity, stability, and surface chemistry[J]. *Small*, 2022, 18(29): 2201428.
- [10] VU N N, KALIAGUINE S, DO T O. Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO₂ into fuels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1901825.
- [11] CHANG P Y, TSENG I H. Photocatalytic conversion of gas phase carbon dioxide by graphitic carbon nitride decorated with cuprous oxide with various morphologies[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26: 511-521.
- [12] CHENG L, YUE X Y, FAN J J, et al. Site-specific electron-driving observations of CO₂-to-CH₄ photoreduction on Co-doped CeO₂/crystalline carbon nitride S-scheme heterojunctions[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(27): 2200929.
- [13] RAMBABU Y, KUMAR U, SINGHAL N, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide using graphene oxide wrapped TiO₂ nanotubes[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 48-55.
- [14] NUR N U M, AMIN N A S. Glucose precursor carbon-doped TiO₂ heterojunctions for enhanced efficiency in photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 372-383.
- [15] HOU W B, HUNG W H, PAVASKAR P, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(8): 929-936.
- [16] LEE B H, GONG E, KIM M, et al. Electronic interaction between transition metal single-atoms and anatase TiO₂ boosts CO₂ photoreduction with H₂O[J]. *Energy and Environmental Science*, 2022, 15(2): 601-609.
- [17] TORRES J A, NOGUEIRA A E, SILVA G T S T, et al. Enhancing TiO₂ activity for CO₂ photoreduction through MgO decoration[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 35: 106-114.
- [18] WANG J, GUO R T, BI Z X, et al. A review on TiO_{2-x}-based materials for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(32): 11512-11528.
- [19] ZHANG X D, ZHOU Y J, ZHANG H, et al. Tuning the electron structure enables the NiZn alloy for CO₂ electroreduction to formate[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 625-632.
- [20] PARDO PÉREZ L C, CHALKLEY Z, WENDT R, et al. CO₂ electroreduction activity and dynamic structural evolution of in situ reduced nickel-indium mixed oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(38): 20593-20605.
- [21] JIANG X, LI X, KONG Y, et al. A hierarchically structured tin-cobalt composite with an enhanced electronic effect for high-performance CO₂ electroreduction in a wide potential range[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 76: 462-469.
- [22] FARID M A, IJAZ S, ASHIQ M N, et al. Synthesis of mesoporous zirconium manganese mixed metal oxide nanowires for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(2): 522-532.
- [23] DONG H, ZHANG X, LU Y, et al. Regulation of metal ions in smart metal-cluster nodes of metal-organic frameworks with open metal sites for improved photocatalytic CO₂ reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119173.
- [24] WANG W, DENG C Y, XIE S J, et al. Photocatalytic C-C coupling from carbon dioxide reduction on copper oxide with mixed-valence copper (I)/copper (II)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(7): 2984-2993.
- [25] JIANG Z, XU X H, MA Y H, et al. Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction[J]. *Nature*, 2020, 586(7830): 549-554.
- [26] LIU Z L, SUN L K, ZHANG Q T, et al. TiO₂-supported single-atom catalysts: Synthesis, structure, and application[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2022, 38(5): 1123-1138.
- [27] DONG G X, ZHANG W, MU Y F, et al. A halide perovskite as a catalyst to simultaneously achieve efficient photocatalytic CO₂ reduction and methanol oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(34): 4664-4667.
- [28] IDRIS A M, ZHENG S, WU L, et al. A heterostructure of halide and oxide double perovskites Cs₂AgBiBr₆/Sr₂FeNbO₆ for boosting the charge separation toward high efficient photocatalytic CO₂ reduction under visible-light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137197.
- [29] TEH Y W, ER C C, KONG X Y, et al. Charge modulation at atomic-level through substitutional sulfur doping into atomically thin Bi₂WO₆ toward promoting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): 18.
- [30] XU F H, LI Z Z, ZHU R L, et al. Narrow band-gapped perovskite oxysulfide for CO₂ photoreduction towards ethane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121615.
- [31] RAZIQ F, KHAN K, ALI S, et al. Accelerating CO₂ reduction on novel double perovskite oxide with sulfur, carbon incorporation: Synergistic electronic and chemical engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446:

- 137161.
- [32] CAO Y H, GUO L, DAN M, et al. Modulating electron density of vacancy site by single Au atom for effective CO₂ photoreduction [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1675.
- [33] CAI S C, ZHANG M, LI J J, et al. Anchoring single-atom Ru on CdS with enhanced CO₂ capture and charge accumulation for high selectivity of photothermocatalytic CO₂ reduction to solar fuels [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000313.
- [34] BI Q Q, WANG J W, LYU J X, et al. Selective photocatalytic CO₂ reduction in water by electrostatic assembly of CdS nanocrystals with a dinuclear cobalt catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11815-11821.
- [35] EZUGWU C I, LIU S W, LI C H, et al. Engineering metal-organic frameworks for efficient photocatalytic conversion of CO₂ into solar fuels [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 450: 214245.
- [36] DAO X Y, XIE X F, GUO J H, et al. Boosting photocatalytic CO₂ reduction efficiency by heterostructures of NH₂-MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3946-3954.
- [37] GHOSH U, MAJUMDAR A, PAL A. Photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄ based heterostructures: Recent progress and prospects [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104631.
- [38] HUANG P P, HUANG J H, PANTOVICH S A, et al. Selective CO₂ reduction catalyzed by single cobalt sites on carbon nitride under visible-light irradiation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(47): 16042-16047.
- [39] WANG Y Y, QU Y, QU B H, et al. Construction of six-oxygen-coordinated single Ni sites on g-C₃N₄ with boron-oxo species for photocatalytic water-activation-induced CO₂ reduction [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(48): 2105482.
- [40] PRASAD C, MADKHALI N, GOVINDA V, et al. Recent progress on the development of g-C₃N₄ based composite material and their photocatalytic application of CO₂ reductions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109727.
- [41] ZHANG Q Q, DUAN Z Y, LI M, et al. Atomic cobalt catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(5): 794-797.
- [42] ZHAO L M, HAN X N, KONG W C, et al. Graphene supported single metal atom catalysts for the efficient hydrogen oxidation reaction in alkaline media [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(2): 530-541.
- [43] REN S, YU Q, YU X H, et al. Graphene-supported metal single-atom catalysts: A concise review [J]. *Science China Materials*, 2020, 63(6): 903-920.
- [44] LIU M L, LIU C, GOUSE PEERA S, et al. Catalytic oxidation mechanism of CO on FeN₂-doped graphene [J]. *Chemical Physics*, 2022, 559: 111536.
- [45] ZHANG P P, ZHAN X N, XU L B, et al. Mass production of a single-atom cobalt photocatalyst for high-performance visible-light photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(46): 26286-26297.
- [46] LI Y X, WANG S Y, WANG X S, et al. Facile top-down strategy for direct metal atomization and coordination achieving a high turnover number in CO₂ photoreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19259-19267.
- [47] GAO C, CHEN S M, WANG Y, et al. Heterogeneous single-atom catalyst for visible-light-driven high-turnover CO₂ reduction: The role of electron transfer [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1704624.
- [48] ZHANG H B, WEI J, DONG J C, et al. Efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by a single-atom implanted metal-organic framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(46): 14308-14312.
- [49] REN J T, ZHENG Y L, YUAN K, et al. Self-templated synthesis of Co₃O₄ hierarchical nanosheets from a metal-organic framework for efficient visible-light photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(2): 755-762.
- [50] WANG L, WAN J W, ZHAO Y S, et al. Hollow multi-shelled structures of Co₃O₄ dodecahedron with unique crystal orientation for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2238-2241.
- [51] LI J, HUANG H, XUE W, et al. Self-adaptive dual-metal-site pairs in metal-organic frameworks for selective CO₂ photoreduction to CH₄ [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(8): 719-729.
- [52] WANG R, HU Y S, DU J H, et al. Boosting the visible-light activity of ZrO₂/g-C₃N₄ by controlling the crystal structure of ZrO₂ [J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36(15): 3086-3095.
- [53] CHENG L, ZHANG D N, LIAO Y L, et al. Structural engineering of 3D hierarchical Cd_{0.8}Zn_{0.2}S for selective photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 131-140.
- [54] GUO L N, YOU Y, HUANG H W, et al. Z-scheme g-C₃N₄/Bi₂O₃ [BO₂(OH)] heterojunction for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568: 139-147.
- [55] LI Z L, ZHENG P Y, ZHANG W B, et al. Constructing SrCO₃/SrTiO₃ nanocomposites with highly selective photocatalytic CO₂-to-CO reduction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129686.
- [56] WANG J C, ZHANG L, FANG W X, et al. Enhanced photo-

- reduction CO₂ activity over direct Z-scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8631-8639.
- [57] ZUBAIR M, RAZZAQ A, GRIMES C A, et al. Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)-ZnO: A noble metal-free hybrid Z-scheme photocatalyst for enhanced solar-spectrum photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 20: 301-311.
- [58] DONG C Y, XING M Y, ZHANG J L. Economic hydrophobicity triggering of CO₂ photoreduction for selective CH₄ generation on noble-metal-free TiO₂-SiO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(15): 2962-2966.
- [59] LIU E Z, QI L L, BIAN J J, et al. A facile strategy to fabricate plasmonic Cu modified TiO₂ nano-flower films for photocatalytic reduction of CO₂ to methanol[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 68: 203-209.
- [60] WANG K, LI Q, LIU B S, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 44-52.
- [61] ZHAO Z H, FAN J M, WANG Z Z. Photo-catalytic CO₂ reduction using sol-gel derived titania-supported zinc-phthalocyanine[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15(18): 1894-1897.
- [62] PASTRANA-MARTÍNEZ L M, SILVA A M T, FONSECA N N C, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with water into methanol and ethanol using graphene derivative-TiO₂ composites: Effect of pH and copper (I) oxide[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(15): 1279-1291.
- [63] CHEN J S, QIN S Y, SONG G X, et al. Shape-controlled solvothermal synthesis of Bi₂S₃ for photocatalytic reduction of CO₂ to methyl formate in methanol[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(42): 15133-15138.
- [64] BAGGER A, JU W, VARELA A S, et al. Electrochemical CO₂ reduction: A classification problem[J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(22): 3266-3273.
- [65] ZHANG W, HUANG C Q, XIAO Q, et al. A typical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(26): 11417-11427.
- [66] YANG Y S, TAN Z H, WANG S, et al. Cu/Cu₂O nanocrystals for electrocatalytic carbon dioxide reduction to multi-carbon products[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(17): 2445-2448.
- [67] WAN Q, ZHANG J L, ZHANG B X, et al. Boron-doped CuO nanobundles for electroreduction of carbon dioxide to ethylene[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(9): 2750-2754.
- [68] KIM C, CHO K M, PARK K, et al. Cu/Cu₂O interconnected porous aerogel catalyst for highly productive electro-synthesis of ethanol from CO₂[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(32): 2102142.
- [69] YUAN X T, CHEN S, CHENG D F, et al. Controllable Cu₀-Cu⁺ sites for electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(28): 15344-15347.
- [70] ISMAIL A M, SAMU G F, BALOG A, et al. Composition-dependent electrocatalytic behavior of Au-Sn bimetallic nanoparticles in carbon dioxide reduction[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 48-53.
- [71] TAN F, LIU T X, LIU E R, et al. On ZnAlCe-THs nanocomposites electrocatalysts for electrocatalytic carbon dioxide reduction to carbon monoxide[J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(1):11-22.
- [72] GONGLACH S, PAUL S, HAAS M, et al. Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3864.
- [73] HUANG N, LEE K H, YUE Y, et al. A stable and conductive metallophthalocyanine framework for electrocatalytic carbon dioxide reduction in water[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(38): 16730-16736.
- [74] JIANG X L, CAI F, GAO D F, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 68: 67-70.
- [75] ZHANG Y L, LAN J, XIE F, et al. Aligned InS nanorods for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(22): 25257-25266.
- [76] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701290.
- [77] ZHANG W Y, QIN Q, DAI L, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol on hierarchical Pd/SnO₂ nanosheets with abundant Pd-O-Sn interfaces[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(30): 9475-9479.
- [78] XUAN X X, CHEN S Y, ZHAO S, et al. Carbon nanomaterials from metal-organic frameworks: A new material horizon for CO₂ reduction[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 573797.
- [79] 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.
- [80] ZHUO L L, CHEN P, ZHENG K, et al. Flexible cuprous triazolate frameworks as highly stable and efficient electrocatalysts for CO₂ reduction with tunable C₂H₄/CH₄ selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2022, 61(28): e202204967.
- [81] YI J D, XIE R K, XIE Z L, et al. Highly selective CO₂ electroreduction to CH₄ by in situ generated Cu₂O single-type sites on a conductive MOF: Stabilizing key intermediates with hydrogen bonding[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(52): 23641-23648.
- [82] ZHOU Y Z, CHEN S H, XI S B, et al. Spatial confinement in copper-porphyrin frameworks enhances carbon dioxide reduction to hydrocarbons[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(9): 100182.
- [83] ZHAO K, NIE X W, WANG H Z, et al. Selective electroreduction of CO₂ to acetone by single copper atoms anchored on N-doped porous carbon[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2455.
- [84] YUAN J, YANG M P, ZHI W Y, et al. Efficient electrochemical reduction of CO₂ to ethanol on Cu nanoparticles decorated on N-doped graphene oxide catalysts[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 452-460.
- [85] ZHANG B H, GUO Z H, ZUO Z, et al. The ensemble effect of nitrogen doping and ultrasmall SnO₂ nanocrystals on graphene sheets for efficient electroreduction of carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 441-449.
- [86] HUANG J Z, GUO X R, YUE G Q, et al. Boosting CH₃OH production in electrocatalytic CO₂ reduction over partially oxidized 5 nm cobalt nanoparticles dispersed on single-layer nitrogen-doped graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44403-44414.
- [87] HU X M, HVAL H H, BJERGLUND E T, et al. Selective CO₂ reduction to CO in water using earth-abundant metal and nitrogen-doped carbon electrocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 6255-6264.
- [88] WANG X S, PAN Y Y, NING H, et al. Hierarchically micro- and meso-porous Fe-N₄O-doped carbon as robust electrocatalyst for CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118630.
- [89] LI T F, WEI H M, LIU T M, et al. Achieving efficient CO₂ electrochemical reduction on tunable In(OH)₃-coupled Cu₂O-derived hybrid catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22346-22351.
- [90] HAN N, WANG Y, YANG H, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO₂ reduction to formate[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1320.
- [91] DINH C T, BURDYN T, KIBRIA M G, et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface[J]. *Science*, 2018, 360(6390): 783-787.
- [92] GEIOUSHY R A, KHALED M M, ALHOOSHANI K, et al. Graphene/ZnO/Cu₂O electrocatalyst for selective conversion of CO₂ into n-propanol[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 456-462.
- [93] YUAN J, YANG M P, HU Q L, et al. Cu/TiO₂ nanoparticles modified nitrogen-doped graphene as a highly efficient catalytic catalyst for the selective electroreduction of CO₂ to different alcohols[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 334-340.
- [94] ZHAO M M, GU Y L, GAO W C, et al. Atom vacancies induced electron-rich surface of ultrathin Bi nanosheet for efficient electrochemical CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118625.
- [95] LU X L, YU T S, WANG H L, et al. Nanoporous Au-Sn with solute strain for simultaneously enhanced selectivity and durability during electrochemical CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 154-160.
- [96] XU S H, SHEN Q, ZHENG J G, et al. Advances in biomimetic photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(31): 2203941.
- [97] ZHOU B W, KONG X H, VANKA S, et al. A GaN: Sn nano-architecture integrated on a silicon platform for converting CO₂ to HCOOH by photoelectrocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2842-2848.
- [98] WEI W, YANG Z X, SONG W J, et al. Different CdSeTe structure determined photoelectrocatalytic reduction performance for carbon dioxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 327-333.
- [99] SHEN Q, HUANG X F, LIU J B, et al. Biomimetic photoelectrocatalytic conversion of greenhouse gas carbon dioxide: Two-electron reduction for efficient formate production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 70-76.
- [100] SHEN Q, MA J, HUANG X F, et al. Enhanced carbon dioxide conversion to formate on a multi-functional synergistic photoelectrocatalytic interface[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 45-52.
- [101] YUAN J L, WANG X, GU C H, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol at cuprous oxide foam cathode[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(40): 24933-24939.
- [102] REZAUL KARIM K M, TAREK M, ONG H R, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using CuFe₂O₄ modified with graphene oxide under visible light irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(2): 563-572.
- [103] WANG L C, QI G C, LIU X J. Ag/ α -Fe₂O₃ nanowire arrays enable effectively photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507: 230272.
- [104] KOBAYASHI K, LOU S N, TAKATSUJI Y, et al. Photoelec-

- trochemical reduction of CO₂ using a TiO₂ photoanode and a gas diffusion electrode modified with a metal phthalocyanine catalyst[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135805.
- [105] XIE L, JIANG Y J, ZHU W L, et al. Cu-based catalyst designs in CO₂ electroreduction: Precise modulation of reaction intermediates for high-value chemical generation[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(47): 13629-13660.
- [106] YUAN L, WAN Q Q, JIANG W X, et al. Converting CO₂ to multi-carbon products at >1A/cm² using gas diffusion electrode based on commercial materials via transfer process engineering[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 475: 143662.
- [107] ZHONG W F, HUANG W H, RUAN S H, et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ coupled with organic conversion to selectively synthesize high-value chemicals[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2023, 29(20): e202203228.
- [108] WANG W N, AN W J, RAMALINGAM B, et al. Size and structure matter: Enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(27): 11276-11281.
- [109] JANG Y J, JANG J W, LEE J, et al. Selective CO production by Au coupled ZnTe/ZnO in the photoelectrochemical CO₂ reduction system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3597-3604.
- [110] ZHU Y Z, XU Z X, LANG Q Q, et al. Grain boundary engineered metal nanowire cocatalysts for enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 282-292.
- [111] XIA P F, ZHU B C, YU J G, et al. Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3230-3238.
- [112] ZHU Q, CAO Y N, TAO Y, et al. CO₂ reduction to formic acid via NH₂-C@Cu₂O photocatalyst in situ derived from amino modified Cu-MOF[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 54: 101781.
- [113] WANG S B, LIN J L, WANG X C. Semiconductor-redox catalysis promoted by metal-organic frameworks for CO₂ reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14656-14660.
- [114] YU F Y, JING X, WANG Y, et al. Hierarchically porous metal-organic framework/MoS₂ interface for selective photocatalytic conversion of CO₂ with H₂O into CH₃COOH[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(47): 24849-24853.
- [115] DES MARAIS D J. When did photosynthesis emerge on Earth?[J]. *Science*, 2000, 289(5485): 1703-1705.
- [116] EL-KHOULY M E, EL-MOHSNAWY E, FUKUZUMI S. Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2017, 31: 36-83.
- [117] KUMAR A, HASIJA V, SUDHAIAK A, et al. Artificial leaf for light-driven CO₂ reduction: Basic concepts, advanced structures and selective solar-to-chemical products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133031.
- [118] ZHAO L N, ZHAO Z L, LI Y X, et al. The synthesis of interface-modulated ultrathin Ni(ii) MOF/g-C₃N₄ heterojunctions as efficient photocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(18): 10010-10018.
- [119] YORIFUJI R, OBARA S. Economic design of artificial light plant factories based on the energy conversion efficiency of biomass[J]. *Applied Energy*, 2022, 305: 117850.
- [120] WHITE J L, BARUCH M F, PANDER III J E, et al. Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: Photocatalysts and photoelectrodes[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23): 12888-12935.
- [121] APPEL A M, BERCAW J E, BOCARSLY A B, et al. Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8): 6621-6658.
- [122] LIM R J, XIE M S, SK M A, et al. A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2014, 233: 169-180.
- [123] XIE S J, ZHANG Q H, LIU G D, et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(1): 35-59.
- [124] WON D I, LEE J S, JI J M, et al. Highly robust hybrid photocatalyst for carbon dioxide reduction: Tuning and optimization of catalytic activities of dye/TiO₂/Re(I) organic-inorganic ternary systems[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(42): 13679-13690.
- [125] QIU J, ZENG G T, HA M A, et al. Artificial photosynthesis on TiO₂-passivated InP nanopillars[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 6177-6181.
- [126] KANG Q, WANG T, LI P, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by hydrous hydrazine over Au-Cu alloy nanoparticles supported on SrTiO₃/TiO₂ coaxial nanotube arrays[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(3): 855-859.
- [127] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [128] LIU H, CHEN S, ZHANG Y, et al. An effective Z-scheme hybrid photocatalyst based on zinc porphyrin derivative and anatase titanium dioxide microsphere for carbon

- dioxide reduction[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 19: 100164.
- [129] ZHANG S Q, WANG S Y, GUO L P, et al. An artificial photosynthesis system comprising a covalent triazine framework as an electron relay facilitator for photochemical carbon dioxide reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 192-200.
- [130] RAO H, SCHMIDT L C, BONIN J, et al. Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst[J]. *Nature*, 2017, 548(7665): 74-77.
- [131] YUAN H Q, CHENG B G, LEI J X, et al. Promoting photocatalytic CO₂ reduction with a molecular copper purpurin chromophore[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1835.
- [132] 孙晓丽. 基于细菌叶绿素衍生物/Ti₃C₂T_x MXene 复合物的光催化产氢研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- SUN Xiaoli. Photocatalytic hydrogen production based on bacterial chlorophyll derivatives/Ti₃C₂T_x MXene complexes[D]. Changchun: Jilin University, 2022(in Chinese).
- [133] WU T S, ZHU C, HAN D X, et al. Highly selective conversion of CO₂ to C₂H₆ on graphene modified chlorophyll Cu through multi-electron process for artificial photosynthesis[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(47): 22980-22988.
- [134] XIAO D M, JIANG M Y, LUO X F, et al. Sustainable carbon dot-based AIEgens: Promising light-harvesting materials for enhancing photosynthesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(11): 4139-4145.
- [135] LI D N, LI W, ZHANG H R, et al. Far-red carbon dots as efficient light-harvesting agents for enhanced photosynthesis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 21009-21019.
- [136] WU T S, ZOU L Y, HAN D X, et al. A carbon-based photocatalyst efficiently converts CO₂ to CH₄ and C₂H₂ under visible light[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 2142-2146.
- [137] PIAO M H, LIU N, WANG Y S, et al. Efficiently converting CO₂ into C₂H₄ using a porphyrin-graphene composite photocatalyst[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 69(1): 27-32.
- [138] ZHANG C, DUAN S N, ZHOU M, et al. Electropolymerized chlorophyll derivative biopolymers for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138000.
- [139] GAUT N J, ADAMALA K P. Toward artificial photosynthesis[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 587-588.
- [140] SCHMERMUND L, JURKASV, OZGEN F F, et al. Photobiocatalysis: Biotransformations in the presence of light[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 4115-4144.
- [141] JACOBS M, LOPEZ-GARCIA M, PHRATHEP O P, et al. Photonic multilayer structure of *Begonia* chloroplasts enhances photosynthetic efficiency[J]. *Nature Plants*, 2016, 2(11): 16162.
- [142] ZHOU J, LI J, KAN L, et al. Linking oxidative and reductive clusters to prepare crystalline porous catalysts for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4681.
- [143] BUKHANOV E, SHABANOV A V, VOLOCHAEV M N, et al. The role of periodic structures in light harvesting[J]. *Plants*, 2021, 10(9): 1967.
- [144] LIU J, ZHAO H, WU M, et al. Slow photons for photocatalysis and photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1605349.
- [145] WU S L, YANG W X, MENG Z P, et al. Photonic crystals assembled by SiO₂@Ni/TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(12): 3598-3607.
- [146] LIN H C, LIU Y, YANG C H, et al. Microfluidic artificial photosynthetic system for continuous NADH regeneration and l-glutamate synthesis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(12): 4057-4065.
- [147] ZHAO Y J, LIU H, WU C Y, et al. Fully conjugated two-dimensional sp²-carbon covalent organic frameworks as artificial photosystem I with high efficiency[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5376-5381.
- [148] WANG Y H, LIU J L, WANG Y F, et al. Efficient solar-driven electrocatalytic CO₂ reduction in a redox-medium-assisted system[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5003.
- [149] SON E J, LEE Y W, KO J W, et al. Amorphous carbon nitride as a robust photocatalyst for biocatalytic solar-to-chemical conversion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 2545-2552.
- [150] YU S Z, HOU Y C, JIN Q J, et al. Biomimetic chlorophyll derivatives-based photocatalytic fabric for highly efficient O₂ production via CO₂ and H₂O photoreaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 145103.
- [151] MILLER T E, BENEYTON T, SCHWANDER T, et al. Light-powered CO₂ fixation in a chloroplast mimic with natural and synthetic parts[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 649-654.