

# 半导体基异质结光(电)催化还原 CO<sub>2</sub> 研究进展\*

李鹏艳 闫东鹏<sup>†</sup>

(北京师范大学化学学院, 能量转化与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京)

**摘要** 在实现碳中和可持续发展的进程中, CO<sub>2</sub> 捕获、封存和转化一直是学术界和工业界研究的重点. 光(电)催化 CO<sub>2</sub> 转化已被认为是解决能源短缺和缓解 CO<sub>2</sub> 过量排放最有效的策略之一, 同时有望实现太阳能经济和碳基经济. 本文介绍了异质结催化剂在光(电)催化还原 CO<sub>2</sub> 为燃料(如 CH<sub>4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH)或化学品(如 HCOOH、CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)领域的研究进展, 重点综述了多种半导体基异质结体系对光(电)催化还原 CO<sub>2</sub> 性能的影响, 具体阐述了 II 型、Z 型、晶面异质结的电荷转移机制, 还讨论了各类异质结体系的优势及存在的问题. 为设计和合成具有出色的催化性能、优异的选择性和良好的稳定性的异质结催化剂提供新的见解.

**关键词** 碳中和; 异质结; 光(电)催化; CO<sub>2</sub> 还原; 性能

**中图分类号** O643

**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022199

## 0 引言

近年来, 人口增长和工业发展产生的大量 CO<sub>2</sub> 引发了严重的温室效应和能源短缺等问题. 据 NASA 观测数据显示, 当前全球 CO<sub>2</sub> 质量浓度较 19 世纪上升 47%, 平均温度升高 1.2 °C<sup>[1]</sup>, 带来了海平面上升、农作物产量降低、人类心血管和呼吸道疾病加剧等危害. 2019 年, 我国碳排放量为 102 亿 t. 综合碳中和和经济学理论、生产总值增长路径和控制碳排放措施, 预计我国碳排放于 2030 年达到峰值, 为 99 亿~108 亿 t<sup>[2]</sup>. 2021 年 9 月, 国家主席习近平在联合国大会上发表讲话时表示: 中国将提高国家自主贡献力度, 采取更加有力的措施, 力争将 CO<sub>2</sub> 排放量在 2030 年前达到峰值, 2060 年前实现碳中和. 目前, 我国经济结构仍趋于合理化、工业化和城镇化, 经济发展和民生改善任务还很艰巨, 因此, 实现“碳达峰, 碳中和”是一场广泛而深刻的经济社会系统性变革. 面对前所未有的困难与挑战, 科学家和企业家提出并实施了各种用于 CO<sub>2</sub> 捕获、储存和转化的新技术.

CO<sub>2</sub> 捕获、封存和转化是实现碳中和目标的有效途径, 国际上已多次开展关于 CO<sub>2</sub> 节能减排的主题会议. 例如, 2006 年召开的“19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems”, 2012 年召开的“International Conference on Greenhouse Gas Technolo-

gies”等会议, 对实现碳中和目标在技术和非技术层面的理解与开发至关重要<sup>[3]</sup>. 捕获工业废气中的 CO<sub>2</sub>, 把 CO<sub>2</sub> 封存在地下或海底, 将 CO<sub>2</sub> 催化转化为燃料和化学品等, 都是减少 CO<sub>2</sub> 的有效方法<sup>[4]</sup>.

吸附法捕获 CO<sub>2</sub> 是降低其质量浓度较为经济的方法, 主要分为生物法、物理法和化学法. 生物法是利用光合作用吸收 CO<sub>2</sub>, 该法直接、高效、持续性强<sup>[5]</sup>, Ramaraj 等<sup>[6]</sup>在 2014 年发现藻类生物有在天然水介质中固定 CO<sub>2</sub> 的潜力. 然而, 就集中碳排放处理而言, 在光合作用下实现生物法吸收 CO<sub>2</sub> 需要更大的场地和更高的成本, 这限制了生物吸收法的应用. 物理法则是利用 CO<sub>2</sub> 在水、甲醇、碳酸丙烯酯等溶剂中溶解度与压力关系来完成吸收或解吸过程, 该方法能吸收大量的气体, 且吸收剂易回收, 设备损耗小. 化学法因选择性好、吸收效率高、能耗及投资成本低等优点而被广泛应用, 包括氨吸收法、热钾碱吸收法、有机胺吸收法及离子液体吸收法. 其中, 咪唑基离子液体凭借电化学窗口大、稳定性高等优势在 CO<sub>2</sub> 吸收和转化中备受青睐<sup>[7-8]</sup>. 不同官能团的离子液体的吸附方式有所差异, 烷基/卤素官能团化离子液体以物理吸附为主, 而氨基/羟基官能团化离子液体以化学吸附方式吸附. 此外, 胺官能团化的离子液体, 如, 三乙醇胺修饰的 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 有高的 CO<sub>2</sub> 捕获能力, 捕获能力可达 1 g 纤维捕获 141 mg CO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, CO<sub>2</sub> 在胺官能团化离子液体 ([NH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>Mim][Br]) 中的溶解度在常温常压

\* 国家自然科学基金资助项目(21771021); 北京市自然科学基金资助项目(JQ20003)

<sup>†</sup> 通信作者: 闫东鹏(1984—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 无机超分子化学; 长时发光材料; 功能分子共晶组装; 光电催化; 复杂凝聚态组装体系的分子模拟与理论计算. E-mail: yandp@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-06-10

下为  $0.454 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 远大于在  $\text{KHCO}_3$  水溶液中的溶解度 ( $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>. 理想的吸收剂还应同时具有较低的再生能量, 其中碳酸酐酶和离子液体等新型吸收体系的研究, 将成为今后的主要发展方向. 因此, 研发吸收能力大、吸收速率快、腐蚀性低、再生能耗低的吸附剂是完善 CO<sub>2</sub> 吸收工艺的主要目标.

CO<sub>2</sub> 封存是通过碳捕集技术将工业或有关能源产业(如燃烧、气化和厌氧消化等)排放的 CO<sub>2</sub> 分离出来, 再将其输送并封存到海底或地下等场所, 这是一种可行性极强的 CO<sub>2</sub> 减排方法. 然而, 传统地质储存伴随泄漏风险, 甚至会破坏矿物质, 改变地层结构<sup>[3]</sup>; 海洋储存 CO<sub>2</sub> 则因运输成本高昂和破坏海洋生态系统也难以大规模推广, 碳矿化因安全性高、效果好被认为是封存技术的替代方法. 碳矿化储存 CO<sub>2</sub> 是通过 CO<sub>2</sub> 与含有钙和镁的硅酸盐矿物反应而形成稳定且对环境无伤害的碳酸盐等产品, 这不仅能够实现 CO<sub>2</sub> 长期封存, 还能避免 CO<sub>2</sub> 泄漏. 粉煤灰、水泥窑灰、钢渣和赤泥等碱性工业残留物, 每年大约可通过矿化途径储存 200~300 Mt 的 CO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>. 碳矿化分原位矿化和非原位矿化: 原位矿化是指发电厂或工业排放的 CO<sub>2</sub> 被捕获、压缩并储存在反应性地层中, 其中流体形式的 CO<sub>2</sub> 矿化为产生不溶于水的碳酸钙或碳酸镁的过程; 非原位矿化则是从能源和资源转化过程中捕获和去除 CO<sub>2</sub>, 这种矿化工艺的优势之一是可以生产用于各种应用的碳酸盐产品<sup>[11]</sup>. Liu 等<sup>[12]</sup> 以 CaO 和 CaSiO<sub>3</sub> 作为前驱体, 甘氨酸钠为捕获剂, 研究了封存 CO<sub>2</sub> 以生产 CaCO<sub>3</sub> 过程. 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甘氨酸钠溶液中,  $75^\circ\text{C}$  和反应 3 h 条件下, CaO 和 CaSiO<sub>3</sub> 的碳矿化程度分别为 94.2% 和 31.0%. 此外, 矿化程度还受物理活化、镁浸出剂及反应酸碱度等因素的影响. 通过控制系统的 pH 可以在矿物碳酸化过程中产生纯度很高的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgCO<sub>3</sub>, 这些增值产品能够降低碳封存过程中的成本<sup>[13]</sup>. 在大规模碳矿化过程中, 加速矿物溶解速率限制步骤以及碳酸盐沉淀, 对于碳储存技术的经济可行性至关重要. Zhao 等<sup>[14]</sup> 研究了螯合剂对含钙硅酸盐矿物硅灰石溶解速率的影响, 以加速其风化速率. 尽管 CO<sub>2</sub> 生产碳酸盐方面取得了很大进展, 但是天然矿物或工业残留物等碱性来源的化学成分和形态各不相同, 这对碳酸盐的形成机制和速率有很大影响.

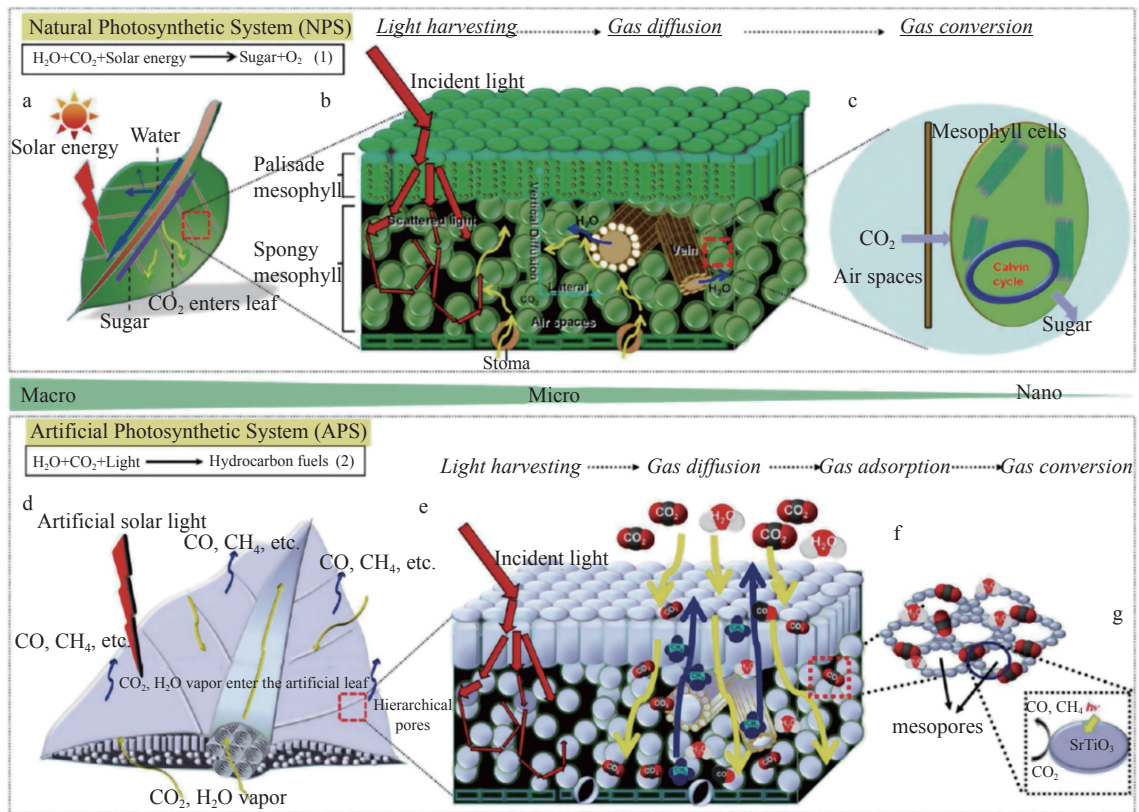
在碳中和背景下, 工业发展及人类活动对含碳燃料的依赖、大气 CO<sub>2</sub> 质量浓度的上升, 促使科研工作者寻求 CO<sub>2</sub> 彻底转化的新途径. CO<sub>2</sub> 分子中碳原子带正电荷, 与路易斯碱结合可形成碳酸盐类物种, 这有利于 CO<sub>2</sub> 接受电子被还原. 光催化、电催化、热催化加氢及不同外场(光能、电能和热能)耦合催化被认

为是未来 CO<sub>2</sub> 转化的重要途径<sup>[15-19]</sup>. 受自然光合作用启发, 人工光合作用中的重要反应被设计用来转化 CO<sub>2</sub>(图 1-a~g), 光(电)催化 CO<sub>2</sub> 还原为 CO、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH 等燃料或 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COOH 等化学品策略, 是推进工业在绿色、低碳、高质量方向上可持续发展极具潜力的途径<sup>[20-24]</sup>, 开发具有高的选择性、活性和稳定性的光催化剂是一项具有挑战性和艰巨性的任务<sup>[25]</sup>. 以光伏、风电为代表的新能源, 由于其对环境污染小、不消耗化石燃料、建设周期短等优势, 在我国得到了迅猛发展<sup>[26]</sup>. 随着我国新能源技术发展及新材料设备不断升级, 未来新能源光能发电规模将会有持续增长, 从而替代更多化石能源. 因此, 利用太阳能转化 CO<sub>2</sub> 是未来可持续发展的有效途径.

## 1 光催化和光电催化还原 CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> 是线性分子, C=O 键的解离能是  $750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在热力学上是一个吸热反应. 因此, 需要更高的能量(如光、热或电)输入来克服高的能垒, 以破坏 C=O 键. 光催化还原 CO<sub>2</sub> 是指催化剂在光辐照下被激发后产生激子, 激子进一步发生分离形成具有氧化能力的空穴和还原能力的电子, 最后光生电子将 CO<sub>2</sub> 催化转化成燃料和化学品, 并完成产物脱附的过程. 光催化还原 CO<sub>2</sub> 主要包括 4 个步骤: CO<sub>2</sub> 和其他反应有效组分在光催化剂表面上的吸附和扩散; 光生电子-空穴对分离; 电子迁移到光催化剂外部; 催化剂表面发生氧化还原反应. 光驱动 1 种或几种反应路线过程中, 电子被不断地激发并从半导体有效迁移才能保证反应持续进行. 这些反应通常需要比水分解更正向的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ ), 以满足光催化还原 CO<sub>2</sub> 所需的热力学和动力学要求. 然而, CO<sub>2</sub> 难活化, 催化材料光响应能力弱(常限于紫外及部分可见光), 激子结合能高、中间体与催化位点的结合强度不稳定是光催化性能低的关键原因. 拓宽可见光吸收范围、促进载流子分离、增强 CO<sub>2</sub> 吸附与活化、加速 CO<sub>2</sub> 还原动力学、抑制析氢副反应及提高催化剂稳定性等, 是提高 CO<sub>2</sub> 催化活性的几个有效途径. 能带结构工程、纳米结构设计、构建异质结、缺陷工程、助催化剂负载和单原子等策略可以显著改善光催化还原 CO<sub>2</sub> 能力<sup>[28]</sup>.

为改善光催化性能, 研究者开展了大量关于高效光催化剂的设计与合成工作. 图 2 展示了不同产物的还原电位及几种常用半导体的相应氧化/还原电位<sup>[29]</sup>. 催化剂的还原电位应该低于形成目标产物所需要的电位. 能带工程致力于通过提高导带位置, 减小带隙禁带宽度来改善光催化活性. 金属离子掺杂能够调控能带位置, 进而拓宽可见光吸收范围, 提高还原 CO<sub>2</sub>



a、d. 宏观尺度的基本原理；b、e. 微尺度的光吸收和气体扩散现象；f. 仅在人工光合作用中纳米级的  $\text{CO}_2$  吸附；c、g. 纳米尺度的  $\text{CO}_2$  转化。

图 1  $\text{CO}_2$  转化、自然光合作用和人工光合作用中涉及的关键反应的示意<sup>[27]</sup>

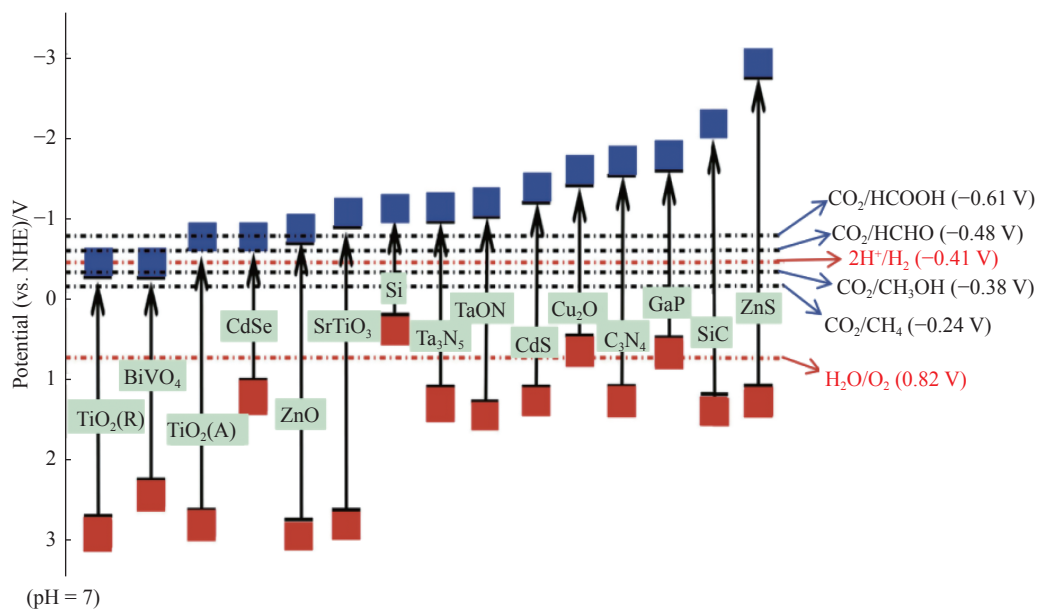


图 2 不同产物的还原电位和几种光催化剂的相应还原/氧化电位<sup>[29]</sup>

能力。例如，通过 Pt 离子掺杂可以有效地将  $\text{TiO}_2$  光吸收从紫外光区拓宽到可见光区<sup>[30]</sup>。构建异质结体系能够显著提升光电流响应能力，进而增加光生电子的利用率。通过构建  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结催化体系，可用于光热协同催化还原  $\text{CO}_2$  反应。光电流测试显示， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光电流相应能力是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 11 倍，且

乙醇产率高达  $0.71 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[31]</sup>。Xu 等<sup>[32]</sup> 合成了  $\text{TiO}_2/\text{钙钛矿} (\text{CsPbBr}_3)$  S 型异质结。与  $\text{TiO}_2$  ( $4.68 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 相比，S 型异质结具有更高的  $\text{CO}_2$  还原率 ( $9.02 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。近几年来，单原子与合金化合物因活性位点充分暴露、反应机制易于揭示等优势显示出引人注目的潜力，已经成为光催化领域活

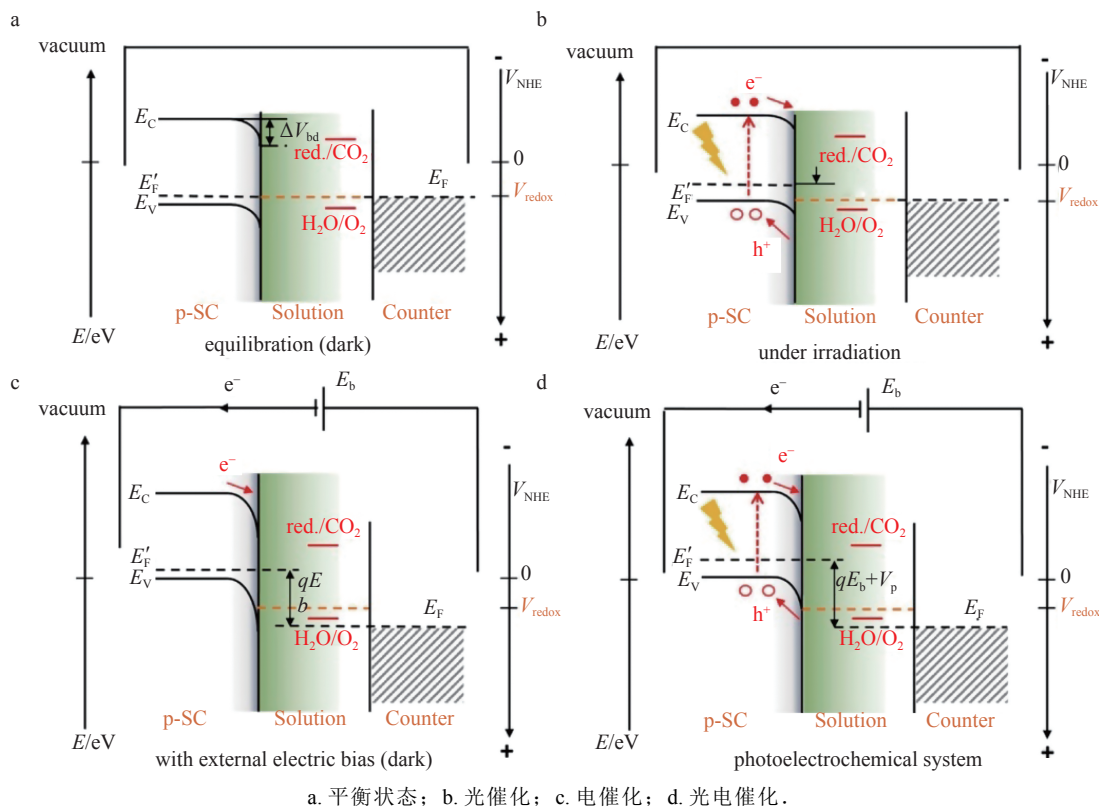


图3 p型半导体(p-SC)光阴极和电子转移路径在CO<sub>2</sub>还原过程中的能带<sup>[34]</sup>

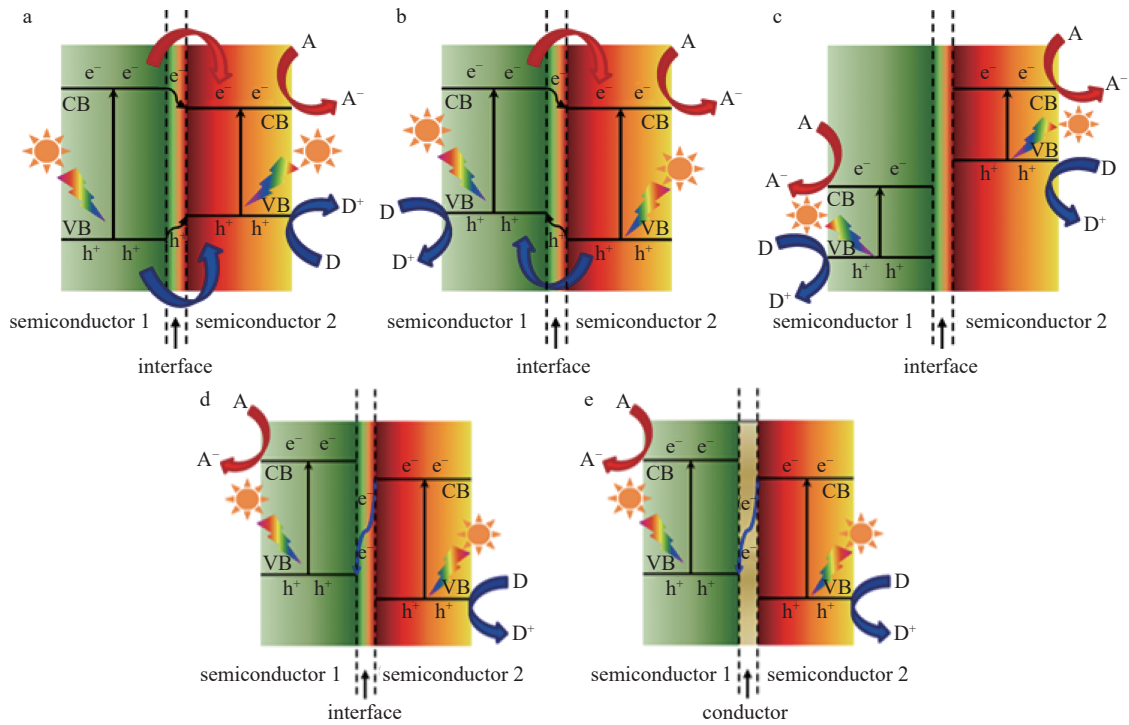
跃的研究方向。通过引入单个Cu原子可以增强Cu/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品对CO<sub>2</sub>的吸附能力,CO选择性可达100%<sup>[33]</sup>。

光催化和电催化还原CO<sub>2</sub>技术研究已有一定的积累,将不同方法结合,取长补短有助于达到提高转化率和选择性的目的。光电催化被认为是在太阳光照射下将CO<sub>2</sub>选择性转化为甲烷、乙烷等气态产品和甲酸盐、甲醇、乙醇等液态产品的理想方法,尤其是常温下的液态产品具有经济可行性、产品选择性控制、环境兼容性以及可利用太阳能等关键优势。光电极半导体材料是决定光电性能的重要环节,它不同于半导体电极材料等其他电催化材料,因为光电极半导体材料能够吸收光能并产生光电压来补充施加的偏压<sup>[27]</sup>。电子转移发生在半导体与电解液界面,以减小半导体和电解液之间的费米能级差异(以p型半导体为例, $E_f$ 和 $E'_f$ 分别代表半导体的费米能级和电解液的费米能级)<sup>[34]</sup>。半导体在光激发下分别在导带和价带位置产生电子和空穴,对于p型半导体而言,其界面处发生向下的能带弯曲,进而促进光生载流子的分离<sup>[35]</sup>。图3-a~d分别展示了黑暗且无偏压、光照、有偏压以及光照且有偏压4种条件下半导体的能带图。亚胺功能化的TiO<sub>2</sub>/Ni具有高的光电活性,甲醇的形成速率高达153  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比TiO<sub>2</sub>/Ni电极高约15倍<sup>[24]</sup>。受叶绿素光合作用的启发,Yang等<sup>[23]</sup>将光能引入电催化过程以提高催化活性。合成的卟啉-金催化剂在-1.1 V下表现出37 069 h<sup>-1</sup>的高周转频率,

在-0.9 V下表现出94.2%的CO法拉第效率。可再生能源催化还原CO<sub>2</sub>的实验室研究转向大规模工业化,面临机遇和挑战,这对催化剂稳定性、设备设计与生产、经济效益、能源损耗等问题提出了更高的要求。希望未来催化还原CO<sub>2</sub>的研究重点可逐渐向工业化过渡。

## 2 用于光(电)催化还原CO<sub>2</sub>半导体异质结设计和构建

异质结是由2种不同半导体相接触所形成的界面区域,主要分为I、II和III型(图4-a~c)。在I型异质结中,一种半导体的价带和导带位置均高于另一种半导体的价带和导带位置。在光照射下,带隙宽的半导体价带的空穴和导带的电子分别向带隙窄的半导体的价带和导带迁移和累积。这类异质结由于载流子未发生有效分离而阻碍催化过程。对于II型异质结,能带位置交错于2个半导体之间,由此可形成向上或向下的能带弯曲,这导致电荷载流子向相反方向迁移<sup>[36]</sup>。这种异质结可同时增强2种半导体的电子-空穴分离能力,从而延长了自由电子和空穴的寿命,提高了氧化还原能力。在III型异质结中,一种半导体的能带位置均位于另一种半导体的能带位置之上,这类异质结几乎没有催化活性。通过选择具有合适能带结构的半导体构建II型异质结体系,不仅可以扩大光吸收范围,而且可以通过独特的界面改善电荷迁移



a. I型异质结; b. II型异质结; c. III型异质结; d. 半导体-半导体Z型异质结; e. 半导体-电子介体-半导体Z型异质结。  
A和D分别表示电子受体和电子供体。

图4 典型半导体杂化复合材料中3种不同类型的异质结的能带示意<sup>[37]</sup>

和分离,从而促进光化学反应<sup>[37]</sup>。基于II型异质结体系,虽然可以实现有效的电荷分离,但主要缺点是氧化和还原能力并未被最大化利用。Z型异质结可实现强的氧化还原能力,这归因于一种半导体价带上的空穴和另一种半导体导带上的电子发生复合,不仅能载流子发生分离,而且一种半导体导带上电子的还原能力和另一种半导体价带上空穴的氧化能力被充分凸显,这与传统II型异质结存在明显区别。根据2种半导体之间有无电子介体,Z型异质结分半导体-半导体和半导体-电子介体-半导体2种类型,前者又叫S型异质结。近10年,越来越多的研究涉及不同典型半导体异质结纳米复合材料,旨在利用特殊的复合结构来提高光响应能力、促进载流子分离和改善光(电)催化性能。

**2.1 II型异质结** 对于单一半导体光催化剂,已经有多种策略来提高它们的光催化性能。通过与其他半导体耦合可形成良好的异质结结构,这对于加速电荷分离并抑制电子-空穴复合有重要意义。典型n型半导体(如TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、BiVO<sub>4</sub>、NiO等)与具有匹配电子能级的p型半导体耦合可形成p-n异质结,p-n异质结界面产生的电场可促进电子的迁移。Tang等<sup>[38]</sup>采用水热-煅烧法合成了NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结材料,显著提升了光催化还原CO<sub>2</sub>性能(CO产率4.17 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>),分别是纯g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NiO的2.5倍和7.6倍。促进机制可归因于p-n结内完美的能带匹配和有效

的内部电荷转移。Shan等<sup>[39]</sup>使用p-n结策略制备了分子-半导体光电阴极,这些光电阴极将太阳光转化为高能电子,从而有效地将CO<sub>2</sub>还原为甲酸盐。在20h的辐照过程中,光电阴极以大约-1.1 mA·cm<sup>-2</sup>的稳定光电流密度还原CO<sub>2</sub>,甲酸盐法拉第效率高达64%。非p-n异质结由于能级交错排列而促进了光生载流子的迁移,因此也被广泛应用于光催化还原CO<sub>2</sub><sup>[40]</sup>。对各种异质结的构建或改进,原位和非原位工程策略被深入研究,并用于增强光催化或光电催化CO<sub>2</sub>转化性能,如半导体耦合、杂原子掺杂、氧空位或缺陷工程、形貌调控、助催化剂负载等。除2个半导体可以形成异质结外,半导体与金属、碳材料等也可以形成异质结并用于光催化还原CO<sub>2</sub>。

在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和其他半导体之间,以弱的范德华作用力或以强的化学作用构建的II型异质结,已证明有增强的电荷分离效率和拓宽的可见光子吸收范围,并且性能不受晶格匹配的限制。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>带隙约2.7 eV,导带相对于普通氢电极(NHE)位于约-1.1 eV,因此可吸收部分可见光且具有足够的CO<sub>2</sub>还原能力。合适的能带结构的选择是构建II型g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基异质结的第二半导体的关键考虑因素。一般来说,具有比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>更正导带位置的半导体容易构建。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与多种金属氧化物<sup>[41-43]</sup>、卤化物<sup>[44]</sup>、铋系化合物<sup>[45]</sup>和其他分子催化剂<sup>[46]</sup>构建II型异质结已经被广泛研究。由于AgX在光照下极不稳定,使其与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的复合在光催化能

源转化方面受到了限制。

众所周知, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是在 500~600 °C 发生热缩聚形成, 在此基础上可通过原位和非原位策略合成 II 型异质结(图 5)。以尿素为气体模板剥离块状 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, 并经过高温煅烧合成了一种超薄 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结。HRTEM 能明显观察到属于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶界, 这种紧密的异质结界面能促进电荷载流子的有效空间分离<sup>[47]</sup>。在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微管上原位生长 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片制备的空间分布异质结, 导致更强的光吸收、更快的界面电荷转移和更大的 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[48]</sup>。金属有机框架(MOFs)衍生的光催化剂, 不仅可以克服稳定性差问题, 还能充分发挥 MOFs 的优点。通过煅烧 MIL-68(In) 作为牺牲模板, 合成了碳掺杂的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 空心管, 然后

和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 水热制备 C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结。独特的中空管状结构、碳掺杂和 II 型异质结扩大了光吸收能力, 促进了光生电子-空穴对的分离<sup>[49]</sup>。采用简单的超声和水热相结合的方法, 制备了一种用于 CO<sub>2</sub> 光还原生成 CH<sub>3</sub>OH 的 Zn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 II 型异质结。阻抗、*i-t* 曲线和荧光测试结果表明, 所形成的 II 型异质结提高了电荷分离和转移效率, 抑制了光生电子-空穴对的复合<sup>[50]</sup>。通过熔盐生长方法合成了具有(001)暴露晶面的 Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl 纳米片, 然后通过高能球磨和煅烧制备 Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结光催化剂, 以实现紧密的界面相互作用<sup>[51]</sup>。ZnTe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结加速了光生电子-空穴对的分离和电子从 ZnTe 到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的转移, 这由 2 个半导体之间形成的界面内电场驱动<sup>[52]</sup>。

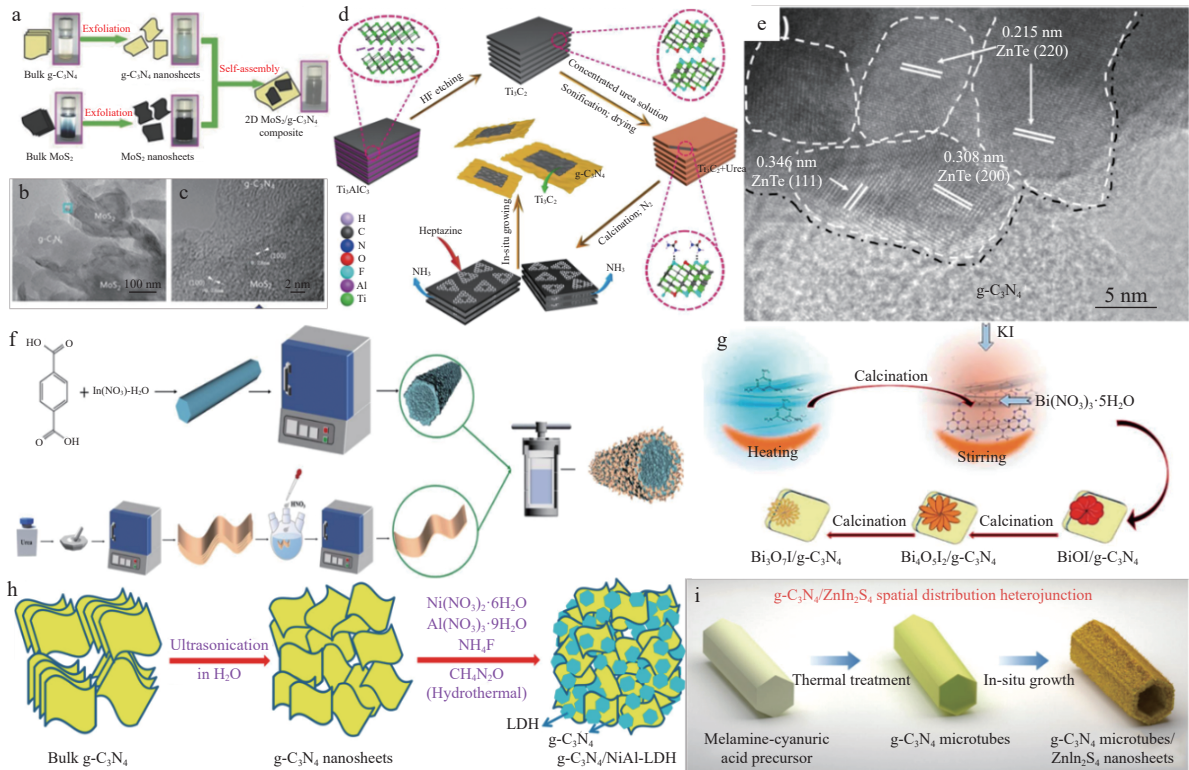


图 5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基 II 型异质结和制备过程示意

TiO<sub>2</sub> 因化学性质稳定、成本低廉和耐腐蚀性强等优点而得到广泛的应用, 因禁带宽度较大(3.2 eV)而使太阳光的利用率极低(3%~5%)。此外, 为了避免光激发的电子-空穴复合, 许多策略已被用于提升光生载流子分离和光响应能力。异质结的形成可以有效分离产生的电子-空穴对, 是解决载流子复合最有前途的方法之一。费米能级更靠近价带的 p 型半导体(如 Cu<sub>2</sub>O、CuO 和 GaP 等)与费米能级更靠近导带的 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 耦合可以形成 p-n 异质结, 这种配置

可以通过提供额外的电场来提高光催化效率。除 p-n 异质结外, 由于能级排列还存在非 p-n 异质结, 也适用于将 CO<sub>2</sub> 光催化还原为太阳能燃料, TiO<sub>2</sub> 也常用于构建非 p-n 异质结<sup>[40]</sup>。

硫化物半导体具有窄的带隙(如 CdS、PbS 等), 可吸收可见光甚至是红外区域。但重金属离子如 Pb(II)、Hg(II)、Cr(VI)、Cd(II) 等因具有明显的非生物降解性和生物蓄积性, 而造成严重的水污染并对生物体造成严重威胁, 且硫化物对光有明显的腐蚀性。研究表

明, 硫化物半导体是  $\text{TiO}_2$  光催化还原  $\text{CO}_2$  中很有前景的光敏材料, 与  $\text{TiO}_2$  耦合不仅可以促进载流子的分离(图 6), 还可以缓解腐蚀现象<sup>[40]</sup>. 水热法是构建异质结常用方法, 三维有序大孔  $\text{TiO}_2$  与二维层状  $\text{MoS}_2$  通过水热法形成异质结结构. 异质结的形成有

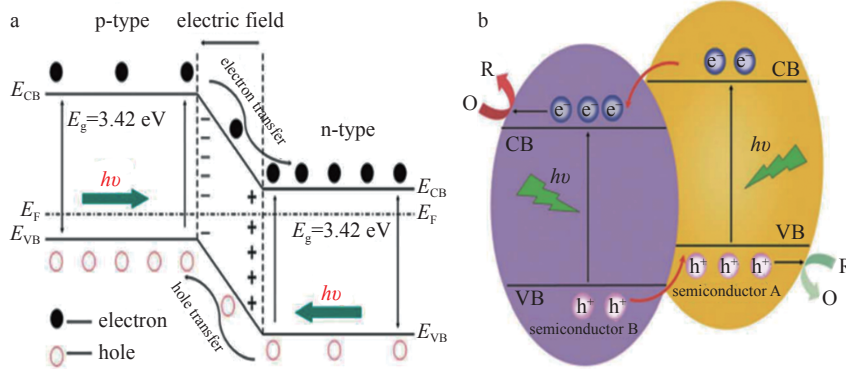


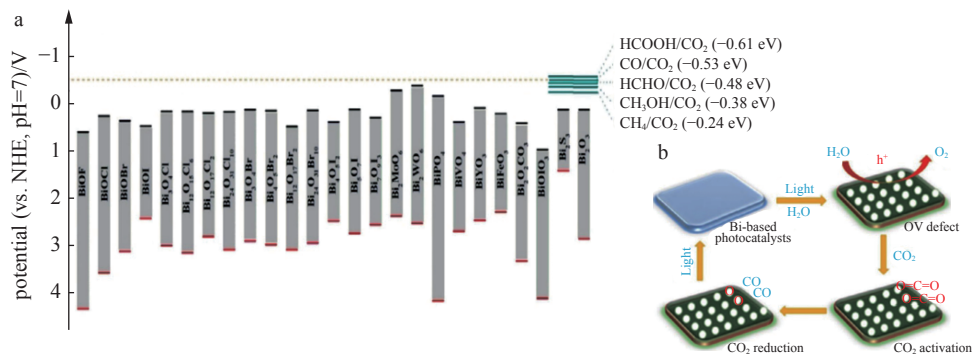
图 6 p-n (a) 和非 p-n (b) 异质结中的能带结构和  $e^-/h^+$  对分离示意<sup>[40]</sup>

在过去的 10 年中, 铋系光催化剂由于其合适的带隙而被认为是优良的可见光光催化材料. 考虑到  $\text{Bi}^{3+}$  的稳定性, 大多数研究都集中在含  $\text{Bi}^{3+}$  的化合物上, 例如  $\text{BiOX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )、 $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ )、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和其他铋系光催化剂. 高光催化性能主要归因于它们的开放晶体结构, 这会导致内部静电场的存在, 以及间接的光学跃迁, 从而减少电子和空穴的复合. 然而, 光催化  $\text{CO}_2$  转化在原始 Bi 基光催化剂上由于低的还原能力而受到限制, Bi 基光催化剂需要升高的导带位置. 此外, 为了促进电子迁移到光催化剂表面并通过提高电荷分离效率使电子参与还原反应, 可以使用助催化剂、表面改性或异质结构. 用于合成 Bi 基光催化剂的方法, 主要是水热法、固体反应法、分子前体法和模板法<sup>[55]</sup>. 对于水热法, 可以通过调节 pH、溶剂、反应时间和温度来控制 Bi 系异质结的晶面、尺寸、缺陷、形貌等, 这对光催化转化  $\text{CO}_2$  有重要影响. 使用水热法大规模制备异质结需要消耗大量溶剂, 固相反应法被认为是一种潜在的不使用溶剂的制备方法, 如铋-碘-甘油前体通过在 400 °C

利于提高光激发电子和空穴对的分离效率, 且在 420~900 nm 范围内对可见光驱动的  $\text{CO}_2$  还原显示出更高的催化性能<sup>[53]</sup>. 通过一步水热法结合氩气气氛下温和煅烧(300 °C)成功合成  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ , HRTEM 测试可以观察到  $\text{MoS}_2$  与  $\text{TiO}_2$  的晶界, 说明异质结结构的存在<sup>[54]</sup>.

下煅烧来制备  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ <sup>[56]</sup>. 能带结构, 包括带隙和带势, 决定了光催化  $\text{CO}_2$  还原是否发生在 Bi 基光催化剂上. 大多数 Bi 基光催化剂的带隙低于 3.0 eV, 可以被可见光激发. 几乎所有 Bi 基光催化材料的导带处的电子, 都不能直接将  $\text{CO}_2$  还原成含碳产物. 然而, 已经证明许多 Bi 基光催化剂可用于  $\text{CO}_2$  还原, 这意味着光诱导的表面缺陷会吸附并激活  $\text{CO}_2$  分子. 如图 7-b 所示, 氧空位缺陷是在光照射下通过光生空穴氧化产生的,  $\text{CO}_2$  分子被表面氧空位吸附和活化,  $\text{CO}_2$  被还原后, 副产物  $\text{O}_2$  填充氧空位, 重新形成 Bi 基光催化剂.

**2.2 Z 型异质结** 受自然光合作用系统中电荷传输机制启发, 研究者为人工半导体耦合开发了一种更有效的 Z 型结构, 它可以实现同时增强的电荷分离和氧化还原能力, 可将  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  高效转化为燃料和化学品. Z 型异质结分为直接和间接 2 类, 前者的界面电场可以有效促进电子迁移, 而后者通过引入电子介体——如液体氧化还原介质或固体导体(贵金属、石墨烯等)驱动 Z 型电荷转移. 在 Z 型异质结界面处形成的内建电场中, 具有较低导带位置的半导体受光激发产

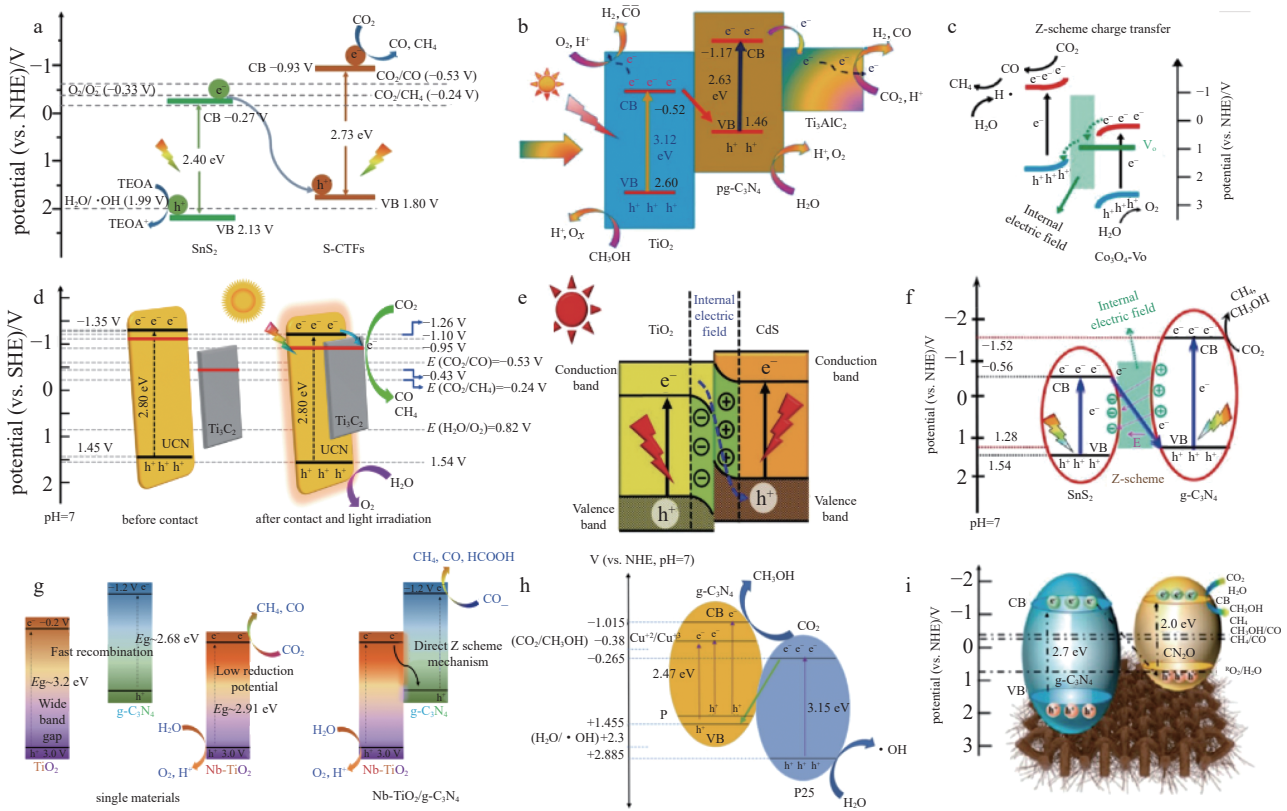


a. Bi 基光催化剂的能带结构; b. 铋系光催化剂上的太阳能光催化  $\text{CO}_2$  转化过程.

图 7 常见铋系催化剂的结构及其催化转化  $\text{CO}_2$  过程<sup>[55]</sup>

生的 e<sup>-</sup> 可以与具有较高价带位置的耦合半导体中 h<sup>+</sup> 结合. 各个半导体中剩余的 h<sup>+</sup> 和 e<sup>-</sup> 将具有更高的光催化氧化还原电位<sup>[57]</sup>. 因此, 能带匹配是电子形成 Z 型转移机制的基础. 此外, Z 型异质结的电荷转移机制还可以通过测量活性物种(如 O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 和 ·OH) 来证明. 光谱表征技术, 如瞬态吸收光谱、表面光电电压谱、原位辐照 X 射线光电子能谱等, 也可用于测试复合材料的表面电位和光生电子迁移路径. 余家国教授课题组通过活性物种检测辅助原位 XPS 测试, 证实了光催化系统中的 Z 型电荷载流子迁移途径<sup>[58]</sup>. 在光辐射下, Ti 2p 结合能和 Cd 3d 结合能分别发生正向和负向移动, 说明电子从 Ti 向 Cd 发生了转移. 有研究表明煅烧法构建的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 异质结满足 Z 型电子转移机制. XPS 结果表明, Zn 和 N 的结合能分别发生了正向和负向移动, 这种 N-Zn-O 共价键的形成表明 ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 紧密接触, 同时有利于直接 Z 型异质结的形成. Ohno 等<sup>[59]</sup> 通过双光束光声光谱证明 WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂进行 Z 型反应, 同时保持 WO<sub>3</sub> 的高氧化能力和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的高还原能力. 大多数直接和间接 Z 型异质结, 可以有效地将 CO<sub>2</sub> 转化为不同的碳氢化合物燃料, 这是由于显著增强的电荷载流子分离和转移、具有最大势能的空间分离的氧化和还原位点、优化的光收集和利用率.

**2.2.1 直接 Z 型** 为构建和改善用于光催化还原 CO<sub>2</sub> 的直接 Z 型异质结, 人们已经提出了多种结构工程策略(图 8), 包括半导体耦合、杂原子掺杂、缺陷构造、助催化剂负载、形貌控制等, 从而加快载流子传输, 提高光响应能力, 并促进 CO<sub>2</sub> 吸附-脱附过程等. 对于光催化还原 CO<sub>2</sub>, 要求其中一种半导体的导带位置要比 CO<sub>2</sub> 到产物的还原电位更负, 因此, 选择具有合适能级的半导体对于 Z 型异质结的构建至关重要. 通过在 BiOI 纳米片表面沉积 CdS 纳米颗粒制备 Z 型异质结, 并实现了 CO<sub>2</sub> 到 CO(-0.53 V vs. NHE) 和 CH<sub>4</sub>(-0.24 V vs. NHE) 的转化. 紫外可见吸收光谱和 XPS-VB 能谱证明 BiOI/CdS 满足 Z 型电荷转移路径<sup>[60]</sup>. Guo 等<sup>[61]</sup> 开发了一种 SnS<sub>2</sub>/硫桥接共价三嗪框架光催化剂(SnS<sub>2</sub>/S-CTFs)的直接 Z 型异质结, 能带测试表明 SnS<sub>2</sub>/S-CTFs 遵循 Z 型异质结电子传输规律. Xu 等<sup>[32]</sup> 将 TiO<sub>2</sub> 和 CsPbBr<sub>3</sub> 耦合成功制备了 S 型异质结. 原位 X 射线光电子能谱分析显示, 内建电场在光照射下将 TiO<sub>2</sub> 中的光激发电子驱动到 CsPbBr<sub>3</sub> 价带上, 表明在 TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> 纳米杂化物中形成了 S 型异质结, 这极大地促进了电子-空穴的分离. 使用质子化辅助超声方法原位构建二维 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 异质结, 而 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒使用溶胶-凝胶法嵌入层状异质结构上. 光催化还原 CO<sub>2</sub> 活性的增强主要归因于形成了



a. SnS<sub>2</sub>/硫桥接共价三嗪框架; b. TiO<sub>2</sub>/p-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; c. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-V<sub>o</sub>; d. UCN/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; e. TiO<sub>2</sub>/CdS; f. SnS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; g. Nb-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; h. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/P25; i. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O.

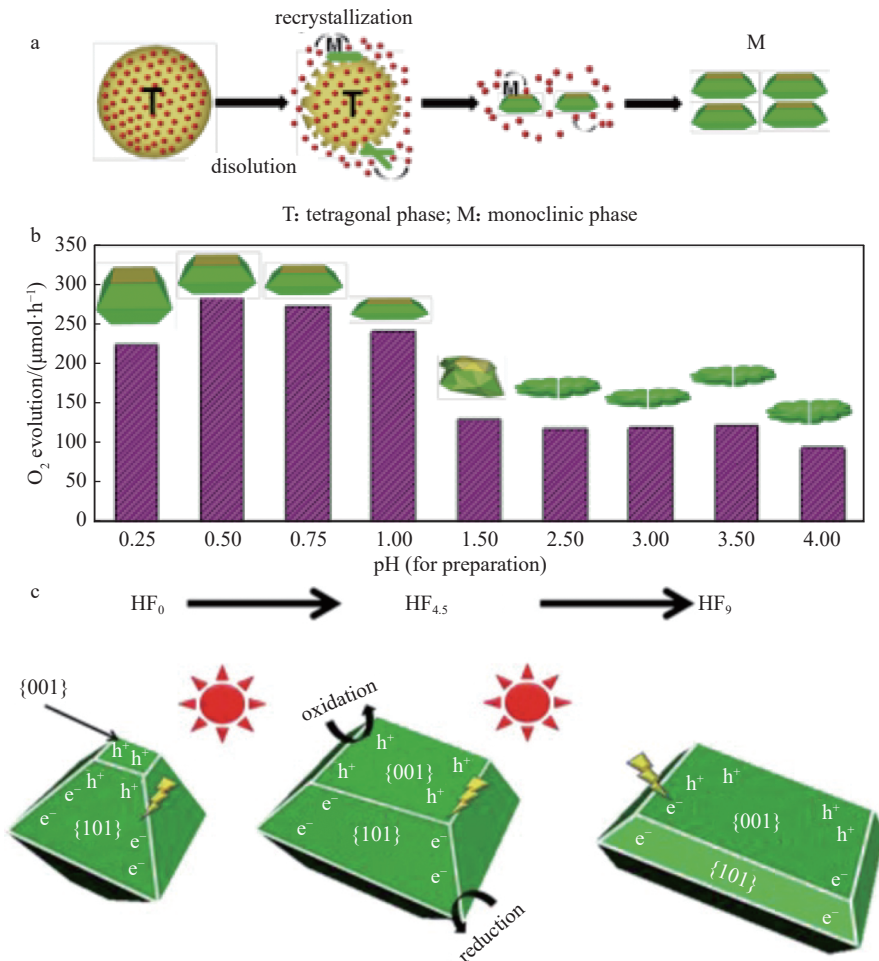
图 8 多种直接 Z 型异质结电荷转移机制

紧密的界面接触,使得异质结具有更好的光吸收、增强的电子分离和更强的光还原电位<sup>[62]</sup>. 杂原子掺杂可以调控半导体能带结构,进而构建 Z 型异质结. Nb 掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中可以缩小带隙能量,继而与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  构建直接 Z 型异质结<sup>[63]</sup>. P 元素和 Cu 元素掺杂的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  掺杂可降低带隙能量,与单掺杂样品相比,共掺杂样品表现出更高的光催化活性<sup>[64]</sup>.

**2.2.2 间接 Z 型** 高效的界面电荷分离和转移是基于半导体的直接 Z 型光催化系统的主要挑战. 通过引入金属可进一步改善电荷分离和转移. 研究发现,  $\text{BiVO}_4(010)$  晶面和 Au 之间的界面处的肖特基结是一种有效的电子转移途径,可用于构建高性能的  $\text{BiVO}_4(010)\text{-Au-Cu}_2\text{O}$  Z 型光催化剂<sup>[65]</sup>. 通过水热法制备的 Z 型  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}/\text{NiAl-LDH}$  纳米片异质结,在光催化  $\text{CO}_2$  还原方面表现出优异的性能,  $\text{CH}_4$  的最大产率为  $56.64 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 是  $\text{NiAl-LDH}$  的 3.9 倍. 金属 Bi 等离子体效应和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{NiAl-LDH}$  Z 型异质结带来的较大比表面积,以及光激发电子和空穴的有效分离增强了  $\text{CO}_2$  的光还原性能<sup>[66]</sup>. Ag 的高电导率可以促进  $\text{CeO}_2$  价带

中的空穴与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  导带中的电子结合,这有利于间接 Z 型结构的构建<sup>[67]</sup>. 目前, Z 型异质结的光(电)催化还原  $\text{CO}_2$  效率仍然很低,催化机制仍然不确定,使得这些过程离规模应用有很大距离. 因此,在更好的结构设计和机制研究方面需要付出更多努力.

**2.3 晶面异质结** 高指数晶面总是具有高密度的低配位原子、边缘、台阶和扭结,这为催化还原  $\text{CO}_2$  提供了丰富的活性位点. 然而,高的总表面能使得这种晶面的构筑面临巨大挑战. 此外,各向异性晶面的共同暴露,被证明能够将光激发的  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  沿不同方向驱动到还原和氧化活性位点,从而实现有效的空间电荷分离. 据报道,还原位点位于  $\text{BiVO}_4$  的 (010) 面上,而氧化反应发生在其 (110) 面上,通过构建 (010)-(110) 晶面异质结体系,  $\text{BiVO}_4$  的光生  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  得到有效分离<sup>[68]</sup>. 鉴于多面异质结在表面促进电荷分离方面的优势,开发多面异质结以实现更高的电荷分离效率非常有吸引力. 异质结制备主要有机械剥离法、干法转移、化学沉积法和水热法,其中水热法是构建晶面异质结的常用方法,且 pH 是影响晶面比例的关键因素(图 9).



a. 单斜相  $\text{BiVO}_4$  粒子制备模型示意; b. 不同 pH 制备的  $\text{BiVO}_4$  产氧性能; c.  $\text{HF}_0$ 、 $\text{HF}_{4.5}$  和  $\text{HF}_9$  样品上氧化还原位点的空间分离示意.

图 9 pH 可控生长合成晶面异质结示意<sup>[68]</sup>

DFT 计算和 XRD 可证明晶面异质结的存在. Yu 等<sup>[69]</sup>报道了共暴露的锐钛矿(101)和(001)晶面可以在单个 TiO<sub>2</sub> 颗粒内形成面异质结, 有利于光生电子和空穴分别向(101)和(001)晶面转移, 与 P<sub>25</sub> 相比, (101)-(001)异质结光催化 CO<sub>2</sub> 还原生成 CH<sub>4</sub> 的产率提高了 255%.

以 H<sub>2</sub>O 为质子源, 用于光或光电还原 CO<sub>2</sub> 的催化性能情况见表 1 和表 2. 由表可知, 与 CO 产率相比, 其他含碳产物不容易被生成, 尤其是甲酸和 C<sub>2</sub>+产品(乙醇、乙酸和丙酮等), 促进 C-C 耦合过程是未来研究的重点和难点.

目前, 大多数研究主要集中在催化剂合成和还原

CO<sub>2</sub> 性能的实验测定上, 规模放大试验是未来走向工业化的关键一步, 利用太阳能催化转化 CO<sub>2</sub> 是未来发展趋势, 虽然目前研究仅仅停留在实验室阶段, 然而, 已有关于光催化还原空气中的 CO<sub>2</sub> 的报道<sup>[94]</sup>, 这坚定了利用光(电)催化技术治理碳排放的信心. 此外, CO<sub>2</sub> 或中间体与活性位点的结合强度影响底物的吸附和脱附, 这对于 CO<sub>2</sub> 活化和产物脱出至关重要. 筛选对 CO<sub>2</sub> 有活化作用的半导体用于构建异质结体系, 通过合理构建异质结来保证光电子在吸附 CO<sub>2</sub> 的半导体上得到进一步积累, 这大大促进了 CO<sub>2</sub> 还原过程. 原位 X 射线衍射和拉曼光谱分析显示, 所制备的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiO<sub>2</sub> 异质结构可以转化为新型 Bi/BiO<sub>2</sub> 莫特-肖

表 1 用于光驱动 CO<sub>2</sub> 还原的代表性光催化剂、辐照源、产物及速率

催化剂	辐照源	产物	速率/( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献
C/Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 W 氙灯-可见光	CO	126.60	[70]
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CO	1453.00	[48]
石墨炔/TiO <sub>2</sub>	350 W 氙灯-可见光	CO	50.53	[71]
CoPc@P-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CO	12.29	[72]
Bi <sub>4</sub> NbO <sub>8</sub> Cl/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯	CO	2.60	[51]
CuPc/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CO	1.50	[46]
Cu/CeO <sub>2-x</sub>	300 W 氙灯-可见光	CO	1.60	[73]
石墨炔/TiO <sub>2</sub>	350 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	30.92	[71]
C/Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	27.90	[70]
Au/ZnO	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	21.00	[74]
TiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2-x</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	16.80	[15]
Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	10.00	[75]
CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	350 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	2.50	[76]
Er/CN-NT	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	2.40	[77]
Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>4</sub>	0.29	[78]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> MXene/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	可见光	CO/CH <sub>4</sub>	5.19/0.044	[47]
C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	紫外-可见光	CO/CH <sub>4</sub>	153.42/110.31	[49]
MoS <sub>2</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	300 W 氙灯	CO/CH <sub>4</sub>	22.60/11.60	[53]
Au <sub>x</sub> @ZIF-67	太阳光模拟器	CH <sub>3</sub> OH	2500.00	[79]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuO@MIL-125(Ti)	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	332.40	[80]
Ag/ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	98.88	[81]
Ag/TiO <sub>2</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	4.50	[82]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -DETA	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	1.35	[83]
CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	350 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	0.86	[76]
Zn <sub>0.2</sub> Cd <sub>0.8</sub> S/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> OH	11.50	[50]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuO@MIL-125(Ti)	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	501.90	[80]
Au <sub>x</sub> @ZIF-67	太阳光模拟器	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	500.00	[79]
CdS-Cu <sup>2+</sup> /TiO <sub>2</sub>	300 W 氙灯-可见光	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	109.12	[84]
O-ZnO/rGO/UiO-66-NH <sub>2</sub>	300 W 氙灯-可见光	HCOOH	4.94	[85]

表 2 用于光电催化 CO<sub>2</sub> 还原构建的异质结、辐照源、偏压、产物及速率

异质结体系	辐照源	偏压/V	产物	速率/( $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献
M-TiO <sub>2</sub> @ZnO	300 W 氙灯	-1.0 (vs. NHE)	CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	30.5/24	[86]
CeO <sub>2</sub> /CuO	500 W 氙灯	-1.0 (vs. SCE)	CH <sub>3</sub> OH	3.44	[87]
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /BiOCl	300 W 氙灯	-1.0 (vs. SCE)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	11.40	[88]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W 氙灯	-0.9 (vs. Ag/AgCl)	HCOOH/CH <sub>3</sub> OH	37/13.2	[89]
FeS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	500 W 氙灯	-1.2 (vs. SCE)	CH <sub>3</sub> OH	91.70	[90]
CuO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	—	-0.4 (vs. NHE)	CH <sub>3</sub> OH	6.27	[91]
ZnPc/CN	氙灯	-1.0 (vs. SCE)	CH <sub>3</sub> OH	40.63	[92]
NtTiO <sub>2</sub> /NsCuO	125 W 汞灯	+0.2 (vs. Ag/AgCl)	CH <sub>3</sub> OH	500.00	[93]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnTe	300 W 氙灯	-1.1 (vs. Ag/AgCl)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	17.10	[52]

特基异质结构. 理论计算结果表明, Bi/BiO<sub>2</sub> 的产生提高了对 CO<sub>2</sub> 和<sup>\*</sup>OCHO 中间体的吸附性能, 甲酸盐优先在 Bi/BiO<sub>2</sub> 上生成, 从而提高了其在还原过程中的甲酸盐选择性. 通过实验漫反射傅里叶变换光谱和 DFT 计算, 进一步证实了异质结对 CO<sub>2</sub> 具有较低的自由能垒, 由于<sup>\*</sup>CH<sub>2</sub>O 中间体在应变松弛异质结表面上具有更大的稳定性, 因此趋向转化为 CH<sub>4</sub><sup>[95]</sup>.

### 3 结论与展望

本文介绍了近几年半导体基异质结在光(电)催化 CO<sub>2</sub> 领域的研究进展, 包括半导体异质结催化剂的设计与合成, 不同异质结体系下 CO<sub>2</sub> 催化转化性能及电荷转移机制. 构建高效的光(电)催化系统并将 CO<sub>2</sub> 转化为燃料和化学品, 是缓解能源问题和温室效应的一项有吸引力且具有挑战性的技术.

合成具有增强的还原能力、有效的电子-空穴分离和迁移率、拓宽的光响应范围和持久的稳定性的催化剂是提高 CO<sub>2</sub> 还原效率和产物选择性的关键. 虽然异质结催化体系在 CO<sub>2</sub> 转化方面取得突破性进展, 但仍处于发展阶段, 尚存在不少问题. 例如, 光(电)催化还原 CO<sub>2</sub> 反应涉及多电子-多质子参与过程, 电子转移机制尚不完全清楚; 在没有助催化剂或牺牲剂的情况下, 光催化还原 CO<sub>2</sub> 产率仍然很低 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ); 缺乏太阳能-化学转化效率或表观评价的量子产率证据. 为深入追踪动态反应过程, 采用现代先进的原位表征技术, 如原位 TEM、原位 FTIR、原位同步辐射、原位 XPS、原位 ESR 等评估载流子分离效率及监测中间体吸附-脱附过程是必要的. 理论计算为异质结光催化剂的设计和合成提供理论指导. 此外, 在关于 CO<sub>2</sub> 催化转化的实验室研究工作中, 优异的催化性能是基于高浓度的 CO<sub>2</sub> 底物, 因此环境中的 CO<sub>2</sub> 催化转化燃料或化学品将会是今

后需要攻克的难题之一, 为实现 CO<sub>2</sub> 工业化转化奠定基础. 积极促进学术界和工业界之间的合作将加速光催化 CO<sub>2</sub> 反应的商业化, 为早日实现碳中和目标贡献科研价值.

### 4 参考文献

- [1] 杨有韦. 碳中和背景下的清洁能源: 科技创新机遇[J]. 大数据时代, 2022(3): 66
- [2] 王姚瑶. 如何系统认识碳达峰、碳中和[N]. 金融时报, 2021-11-01(12)
- [3] 王建行, 赵颖颖, 李佳慧, 等. 二氧化碳的捕集、固定与利用的研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(4): 12
- [4] GAO T F, KUMAR A, SHANG Z C, et al. Promoting electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formate with rich oxygen vacancies in nanoporous tin oxides[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2274
- [5] 王孝峰, 孙小虹. 中国无机盐工业发展现状及展望[J]. 无机盐工业, 2020, 52(4): 1
- [6] RAMARAJ R, TSAI D D W, CHEN P H. Carbon dioxide fixation of freshwater microalgae growth on natural water medium[J]. Ecological Engineering, 2015, 75: 86
- [7] LOTTO M A, NABITY J A, KLAUS D M. Low-pressure CO<sub>2</sub> capture using ionic liquids to enable mars propellant production[J]. Journal of Propulsion and Power, 2021, 37(1): 100
- [8] HERNÁNDEZ M F A, ROJAS M F, BERNARD F, et al. Mixtures of cellulose fibers from pineapple leaves, ionic liquid, and alkanolamines for CO<sub>2</sub> capture[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(12): 2861
- [9] LU D W, JIA B, CUI B L, et al. Efficient photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid: a functionalized ionic liquid as an absorbent and electrolyte[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(39): 11851
- [10] SANNA A, HALL M R, MAROTO-VALER M. Post-

- processing pathways in carbon capture and storage by mineral carbonation (CCSM) towards the introduction of carbon neutral materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7781
- [11] GADIKOTA G. Carbon mineralization pathways for carbon capture, storage and utilization[J]. *Communications Chemistry*, 2021, 4(23): 1
- [12] LIU M S, GADIKOTA G. Single-step, low temperature and integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion using sodium glycinate to produce calcium carbonate[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117887
- [13] PARK A H A, FAN L S. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 22
- [14] ZHAO H J, PARK Y, LEE D H, et al. Tuning the dissolution kinetics of wollastonite via chelating agents for CO<sub>2</sub> sequestration with integrated synthesis of precipitated calcium carbonates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(36): 15185
- [15] BI Q Y, HU K Y, CHEN J C, et al. Black phosphorus coupled black titania nanocomposites with enhanced sunlight absorption properties for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120211
- [16] WU Y, LIANG Y, WANG H. Heterogeneous molecular catalysts of metal phthalocyanines for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reactions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54: 3149
- [17] LI P Y, LIU L, AN W J, et al. Ultrathin porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets modified with AuCu alloy nanoparticles and C-C coupling photothermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to ethanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118618
- [18] LIU J B, SHI H J, SHEN Q, et al. A biomimetic photoelectrocatalyst of Co-porphyrin combined with a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet based on  $\pi$ - $\pi$  supramolecular interaction for high-efficiency CO<sub>2</sub> reduction in water medium[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(24): 5900
- [19] ZHANG T T, SHANG H S, ZHANG B, et al. Ag/ultrathin-layered double hydroxide nanosheets induced by a self-redox strategy for highly selective CO<sub>2</sub> reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16536
- [20] SAITO D, YAMAZAKI Y, TAMAKI Y, et al. Photocatalysis of a dinuclear Ru(II)-Re(I) complex for CO<sub>2</sub> reduction on a solid surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19249
- [21] ROY S, MILLER M, WARNAN J, et al. Electrocatalytic and solar-driven reduction of aqueous CO<sub>2</sub> with molecular cobalt phthalocyanine-metal oxide hybrid materials[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1868
- [22] ZHANG M, XUAN X X, WANG W L, et al. Anode photovoltage compensation-enabled synergistic CO<sub>2</sub> photoelectrocatalytic reduction on a flower-like graphene-decorated Cu foam cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2005983
- [23] YANG D R, YU H D, HE T, et al. Visible-light-switched electron transfer over single porphyrin-metal atom center for highly selective electroreduction of carbon dioxide[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3844
- [24] WANG L W, JIA Y J, NIE R, et al. Ni-foam-supported and amine-functionalized TiO<sub>2</sub> photocathode improved photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 349: 1
- [25] 孙志立, 牛仁杰. 2021中国磷化工产业发展大会在湖北兴山隆重召开[J]. *硫磷设计与粉体工程*, 2021(5): 42
- [26] 徐钢, 薛小军, 张钟, 等. 一种基于电解水制氢及甲醇合成的碳中和能源技术路线[J/OL]. *中国电机工程学报*, (2022-04-14)[2022-06-09]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.TM.20220413.1204.016.html>
- [27] KUMARAVEL V, BARTLETT J, PILLAI S C. Photoelectrochemical conversion of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into fuels and value-added products[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 486
- [28] 李鹏艳. 光热协同催化还原CO<sub>2</sub>制备燃料的催化剂的设计与合成[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020
- [29] LI X, WEN J Q, LOW J, et al. Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel[J]. *Science China Materials*, 2014, 57(1): 70
- [30] 温智勇, 湛志刚, 邓剑华, 等. 铂离子掺杂TiO<sub>2</sub>光催化还原CO<sub>2</sub>[J]. *新能源进展*, 2017, 5(5): 352
- [31] LI P Y, LIU L, AN W J, et al. Efficient photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH over Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> assisted by ionic liquids[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150448
- [32] XU F Y, MENG K, CHENG B, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> hybrids for CO<sub>2</sub> photoreduction[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4613
- [33] LI Y, LI B H, ZHANG D N, et al. Crystalline carbon nitride supported copper single atoms for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with nearly 100% CO selectivity[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 10552
- [34] PANG H, MASUDA T, YE J H. Semiconductor-based photoelectrochemical conversion of carbon dioxide: stepping towards artificial photosynthesis[J]. *Chemistry - an Asian Journal*, 2018, 13(2): 127
- [35] XU S Z, CARTER E A. Theoretical insights into heterogeneous (photo)electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(11): 6631

- [36] MARSCHALL R. Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(17): 2421
- [37] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159
- [38] TANG J Y, GUO R T, ZHOU W G, et al. Ball-flower like NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for efficient visible light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 802
- [39] SHAN B, VANKA S, LI T T, et al. Binary molecular-semiconductor p-n junctions for photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 290
- [40] WEI L F, YU C L, ZHANG Q H, et al. TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(45): 22411
- [41] LIU H, ZHU X D, HAN R, et al. Study on the internal electric field in the Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> p-n heterojunction structure for enhancing visible light photocatalytic activity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(5): 1795
- [42] MOHAMED H S H, WU L, LI C F, et al. *In-situ* growing mesoporous CuO/O-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanospheres for highly enhanced lithium storage[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(36): 32957
- [43] HUANG M T, CHEN C, WANG T, et al. Cadmium-sulfide/gold/graphitic-carbon-nitride sandwich heterojunction photocatalyst with regulated electron transfer for boosting carbon-dioxide reduction to hydrocarbon[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 575
- [44] XU Y X, JIN X L, GE T, et al. Realizing efficient CO<sub>2</sub> photoreduction in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl: constructing van der Waals heterostructure with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128178
- [45] BAI Y, YE L Q, WANG L, et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> heterojunction with I<sup>3-</sup>/I<sup>-</sup> redox mediator for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 98
- [46] SUN J W, BIAN J, LI J D, et al. Efficiently photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> on ultrathin metal phthalocyanine/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions by promoting charge transfer and CO<sub>2</sub> activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119199
- [47] YANG C, TAN Q Y, LI Q, et al. 2D/2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets heterojunction for high efficient CO<sub>2</sub> reduction photocatalyst: dual effects of urea[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118738
- [48] CHEN K H, WANG X W, LI Q Y, et al. Spatial distribution of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microtubes promotes photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129476
- [49] XU M Y, ZHAO X X, JIANG H P, et al. MOFs-derived C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for enhanced photoreduction CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106469
- [50] GUO H W, DING J, WAN S P, et al. Highly efficient CH<sub>3</sub>OH production over Zn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures for the photoreduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146943
- [51] XU Y, YOU Y, HUANG H W, et al. Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl{001} nanosheets coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as 2D/2D heterojunction for photocatalytic degradation and CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 121159
- [52] WANG Q L, WANG X K, YU Z H, et al. Artificial photosynthesis of ethanol using type-II g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnTe heterojunction in photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction system[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 827
- [53] LI Y F, TANG J J, WEI Y C, et al. The heterojunction between 3D ordered macroporous TiO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> nanosheets for enhancing visible-light driven CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, 51: 101648
- [54] JIA P Y, GUO R T, PAN W G, et al. The MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction composites with enhanced activity for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction under visible light irradiation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 570: 306
- [55] YE L Q, DENG Y, WANG L, et al. Bismuth-based photocatalysts for solar photocatalytic carbon dioxide conversion[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(16): 3671
- [56] BAI Y, YE L Q, CHEN T, et al. Facet-dependent photocatalytic N<sub>2</sub> fixation of bismuth-rich Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I nanosheets[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(41): 27661
- [57] LIN J K, TIAN W J, ZHANG H Y, et al. Graphitic carbon nitride-based Z-scheme structure for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(1): 7
- [58] LOW J, DAI B Z, TONG T, et al. *In situ* irradiated X-ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-scheme TiO<sub>2</sub>/CdS composite film photocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(5): e1802981
- [59] OHNO T, MURAKAMI N, KOYANAGI T, et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over a hybrid photocatalyst composed of WO<sub>3</sub> and graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) under visible light[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2014, 6: 17
- [60] ZHOU R H, WEI Z H, LI Y Y, et al. Construction of visible light-responsive Z-scheme CdS/BiOI photocatalyst

- with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(23): 3907
- [61] GUO S E, YANG P, ZHAO Y F, et al. Direct Z-scheme heterojunction of SnS<sub>2</sub>/sulfur-bridged covalent triazine frameworks for visible-light-driven CO<sub>2</sub> photoreduction[J]. *Chem Sus Chem*, 2020, 13(23): 6278
- [62] TAHIR M. Construction of a stable two-dimensional MAX supported protonated graphitic carbon nitride (pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Z-scheme multiheterojunction system for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction through dry reforming of methanol[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3540
- [63] THANH TRUC N T, GIANG BACH L, THI HANH N, et al. The superior photocatalytic activity of Nb doped TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> direct Z-scheme system for efficient conversion of CO<sub>2</sub> into valuable fuels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 1
- [64] FOGHANI M H, TAVAKOLI O, PARNIAN M J, et al. Enhanced visiblelight photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over direct Z-scheme heterojunction Cu/P co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(6): 3459
- [65] ZHOU C G, WANG S M, ZHAO Z Y, et al. A facet-dependent schottky-junction electron shuttle in a BiVO<sub>4</sub>{010}-Au-Cu<sub>2</sub>O Z-scheme photocatalyst for efficient charge separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801214
- [66] MIAO Y F, GUO R T, GU J W, et al. Z-scheme Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>/layered double-hydroxide nanosheet heterojunctions for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible light[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 4902
- [67] XIONG W W, DAI W L, HU X, et al. Enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into alcohols on Z-scheme Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> driven by visible light[J]. *Materials Letters*, 2018, 232: 36
- [68] ZHAO Y, LI R G, MU L C, et al. Significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: a case study on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(6): 2923
- [69] YU J G, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction activity of anatase TiO<sub>2</sub> by coexposed {001}and{101}facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8839
- [70] PAN Y X, YOU Y, XIN S, et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by carbon-coated indium-oxide nanobelts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(11): 4123
- [71] XU F Y, MENG K, ZHU B C, et al. Graphdiyne: a new photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction cocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(43): 1904256
- [72] LIU G, WANG Y, ZHOU Y Y, et al. Phosphorous doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supported cobalt phthalocyanine: an efficient photocatalyst for reduction of CO<sub>2</sub> under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 658
- [73] WANG M, SHEN M, JIN X X, et al. Oxygen vacancy generation and stabilization in CeO<sub>2-x</sub> by Cu introduction with improved CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction activity[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 4573
- [74] ZHAO J W, LIU B Q, MENG L S, et al. Plasmonic control of solar-driven CO<sub>2</sub> conversion at the metal/ZnO interfaces[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117823
- [75] HAN Z D, ZHAO Y, GAO G Y, et al. Erbium single atom composite photocatalysts for reduction of CO<sub>2</sub> under visible light: CO<sub>2</sub> molecular activation and 4f levels as an electron transport bridge[J]. *Small*, 2021, 17(26): e2102089
- [76] XU F Y, ZHANG J J, ZHU B C, et al. CuInS<sub>2</sub> sensitized TiO<sub>2</sub> hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 194
- [77] JI S F, QU Y, WANG T, et al. Rare-earth single erbium atoms for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(26): 10651
- [78] CAO S W, LI Y, ZHU B C, et al. Facet effect of Pd cocatalyst on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 349: 208
- [79] BECERRA J, NGUYEN D T, GOPALAKRISHNAN V N, et al. Plasmonic Au nanoparticles incorporated in the zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) for the efficient sunlight-driven photoreduction of CO<sub>2</sub>[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7659
- [80] LI N X, LIU X C, ZHOU J C, et al. Encapsulating CuO quantum dots in MIL-125(Ti) coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125782
- [81] BASALEH A S, MOHAMED R M. Influence of doped silver nanoparticles on the photocatalytic performance of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the production of methanol from CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction[J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10(10): 3865
- [82] YU B C, ZHOU Y, LI P, et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 11870
- [83] HUO Y, ZHANG J F, DAI K, et al. All-solid-state artificial Z-scheme porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-DETA heterostructure photocatalyst with enhanced performance in

- photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 528
- [84] CHENG M, YANG S, CHEN R, et al. Visible light responsive CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array films for efficient photocatalytic reduction of gas phase CO<sub>2</sub>[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 448: 185
- [85] MENG J C, CHEN Q, LU J Q, et al. Z-scheme photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on a heterostructure of oxygen-defective ZnO/reduced graphene oxide/UiO-66-NH<sub>2</sub> under visible light[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(1): 550
- [86] HAN B, WANG J X, YAN C X, et al. The photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on TiO<sub>2</sub>@ZnO heterojunction by tuning the conduction band potential[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 23
- [87] PAN Z B, HAN E S, ZHENG J G, et al. Highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol by a p-n heterojunction CeO<sub>2</sub>/CuO/Cu catalyst[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 18
- [88] WANG J X, WEI Y, YANG B J, et al. *In situ* grown heterojunction of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOCl for efficient photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 209
- [89] XU Y J, WANG S, YANG J, et al. Highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on the Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with rich Ti<sup>3+</sup> and pyri-N species[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(31): 15213
- [90] HAN E S, HU F Y, ZHANG S, et al. Worm-like FeS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes for photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol under visible light[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4357
- [91] JIANG X X, XIU D H, TAREK M, et al. Tailoring the properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with CuO for enhanced photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 40: 101222
- [92] ZHENG J G, LI X J, QIN Y H, et al. Zn phthalocyanine/carbon nitride heterojunction for visible light photoelectrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 214
- [93] DE BRITO J F, HUDARI F F, ZANONI M V B. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO<sub>2</sub>/NsCuO electrode in the selective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol at low bias potentials[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 24: 81
- [94] SCHÄPPI R, RUTZ D, DÄHLER F, et al. Drop-in fuels from sunlight and air[J]. *Nature*, 2022, 601(7891): 63
- [95] FENG X Z, ZOU H Y, ZHENG R J, et al. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiO<sub>2</sub> nanoheterojunction for highly efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to formate[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(4): 1656

## Photo(electro)catalytic CO<sub>2</sub> reduction on semiconductor-based heterojunctions

LI Pengyan YAN Dongpeng

(Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

**Abstract** Among the progress to achieve carbon-neutral sustainability, CO<sub>2</sub> capture, storage and conversion have been the focus of research in academia and industry. Photo(electric) catalytic CO<sub>2</sub> conversion has been considered as one of the most effective strategies to solve the energy shortage and mitigate excessive CO<sub>2</sub> emission, and it is expected to realize the solar economy and carbon-based economy. Here, we introduce the research progress of heterojunction in photo(electric) catalytic CO<sub>2</sub> to fuels (CH<sub>4</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH) or chemicals (HCOOH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), focusing on the effects of various semiconductor-based heterojunction system on photo (electro) catalytic performance of CO<sub>2</sub> reduction, and the charge transfer mechanism of II-type, Z-type and crystal-plane heterojunctions is described in detail. The advantages and problems of various heterojunction systems are discussed, respectively. This review provides new insights for the design and synthesis of heterojunction catalysts with excellent catalytic performance, high selectivity and good stability.

**Keywords** carbon neutralization; heterojunction; photo(electro)catalysis; CO<sub>2</sub> reduction; performance

【责任编辑:武佳】