

光催化二氧化碳选择性转化及其产物分布

段文慧¹, 赵红叶^{2,3,4}

(1. 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022;

2. 内蒙古师范大学 地理科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022;

3. 内蒙古师范大学 环境健康研究院, 内蒙古 呼和浩特 010022;

4. 特色资源开发利用与生态环境保护内蒙古自治区产业技术工程化中心, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 光催化 CO₂ 选择性转化策略是通过催化剂和反应体系的特定设计提高光催化活性, 从而提高 CO₂ 还原产物的选择性和产率。从光催化 CO₂ 选择性转化原理、产物分布与路径分析以及催化剂改性三个方面综述光催化 CO₂ 选择性转化技术的研究进展。光催化 CO₂ 还原反应的常见产物有 C₁ 类和 C₂₊ 类, 这两类产物的生成路径显著不同, 其核心在于反应过程中质子-电子转移步骤的差异及 C-C 耦合机制。通过催化剂设计和反应条件调控能够实现产物的选择性分布, 采用异质结构筑、缺陷工程和尺寸形貌调控等方法可提高 C₁ 产物选择性, 通过助催化剂负载、掺杂工程、表面等离子体共振等策略可提高 C₂₊ 产物的选择性。光催化 CO₂ 还原技术目前仍停留在实验室研究阶段, 未能实现大规模工业化生产, 面对这一技术难题, 可从高效光催化材料的设计开发与光催化还原产物选择性的自主调控方向出发, 开展多维度研究与创新。

关键词: 光催化; CO₂ 还原; 选择性转化; 产物分布

中图分类号: TQ034 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-8735(2026)01-0104-07

DOI:10.3969/j.issn.1001-8735.2026.01.013

随着工业化进程的加快, 人类对能源的需求不断增加。化石燃料被大量开采使用, 导致大气中 CO₂ 浓度不断上升, 温室效应加剧。同时, 化石能源可耗竭性还带来了能源短缺问题。在此背景下, 光催化 CO₂ 还原技术成为极具潜力的解决方案。这一技术利用太阳能将 CO₂ 转化为有价值的化学品或燃料, 以此降低大气中 CO₂ 浓度, 并减轻人类社会对化石燃料的依赖^[1]。目前报道的高附加值产物有 CO、烷烃(CH₄、C₂H₆)、烯烃(C₂H₄ 和 C₃H₆)、醇类(CH₃OH 和 CH₃CH₂OH) 和有机酸(HCOOH、CH₃COOH 和 HOOCCH₂COOH) 等。但还原反应所得的产物多为混合物, 存在多组分分离难题, 导致其产物利用价值下降。因此, 如何调控光催化 CO₂ 产物的选择性、提高特定产物的产量, 是当前需要解决的核心问题。目前, 科学家在研究光催化 CO₂ 还原领域取得了一系列研究成果, 但该领域也面临着诸多难题和挑战。本文综述光催化 CO₂ 选择性转化及其产物分布, 总结现有研究成果, 剖析存在问题, 以期推动光催化 CO₂ 转化利用领域技术发展。

1 光催化 CO₂ 选择性转化

光催化 CO₂ 还原反应本质上是光激发后生成的光生载流子将原本惰性的 CO₂ 分子激活, 推动其发生氧化还原反应, 从而完成太阳能到化学能的转化。光催化 CO₂ 还原反应主要涉及光的吸收与载流子

收稿日期: 2025-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“受阻路易斯酸碱对和异质结的耦合效应及其光催化还原 CO₂ 研究”(2226060043); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目“多孔氮掺杂生物炭/富氧空位铋基半导体异质结体系的构建及其光催化 CO₂ 还原”(2023QN02008)。

作者简介: 段文慧(2002-), 女, 在读本科生。

通信作者: 赵红叶(1983-), 女, 讲师, 博士, 主要从事光催化 CO₂ 还原、功能碳材料设计与应用研究, E-mail: 20200062@imnu.edu.cn。

的产生,光生载流子的分离与迁移过程,CO₂的还原以及 H₂O 的氧化过程等重要环节^[2]。此外,CO₂经光催化还原可得到多种产物,这一结果与 CO₂的选择性转化有关。光催化 CO₂还原原理如图 1 所示,光催化 CO₂还原反应可解析为以下 5 个步骤。

1.1 光吸收与载流子产生

光吸收是光催化过程的起始步骤。光催化剂(如 TiO₂、ZnO 等半导体材料)吸收光子,当光子的能量(hν)大于或等于光催化剂的禁带宽度(E_g)时,价带(VB)中的电子被激发,跃迁到导带(CB),从而在价带中留下空穴(h⁺),产生电子-空穴对。这一过程可表示为:光催化剂+hν→e⁻(CB)+h⁺(VB)。例如,TiO₂的禁带宽度约为 3.2 eV,当用波长小于 387.5 nm 的光照射时,就会产生电子-空穴对。

1.2 反应物吸附

反应过程中,CO₂和 H₂O 等反应物会吸附在光催化剂表面的活性位点上。CO₂的吸附方式主要包括物理吸附(如范德华力)和化学吸附(如与表面金属离子形成配位键)。在吸附过程中,CO₂的分子结构会根据活性位点的作用发生变化,致使反应活化能降低,推动后续反应进程。CO₂吸附能力主要受光催化剂的晶体结构、表面化学组成和形貌等因素的影响。光催化剂的比表面积越高、孔隙结构越丰富,其能提供的活性位点越多,吸附能力也就越强。

1.3 电荷转移与反应中间体形成

光生电子从导带向吸附的 CO₂分子转移,CO₂分子得到电子发生还原反应。当电子转移到 CO₂分子上时,CO₂分子会形成反应中间体,如二氧化碳自由基阴离子(CO₂⁻),可用反应方程式表示为 CO₂+e⁻→CO₂⁻。这些中间体并不稳定,会与质子(H⁺)结合进行下一步反应。同时,光生空穴会与吸附的 H₂O 或羟基(-OH)发生氧化反应,例如 H₂O+h⁺→•OH,其产生的羟基自由基(•OH)和质子也会参与 CO₂的还原反应,推动反应的进行。

1.4 选择性转化

CO₂选择性转化的产物由不同反应中间体和反应路径决定。当反应的中间体是 CO₂⁻,其可与质子发生反应 CO₂⁻+H⁺→HCOO⁻,生成的 HCOO⁻可与质子进一步发生反应 HCOO⁻+2H⁺+2e⁻→CO+H₂O,生成 CO。如果反应继续进行,CO 则进一步与质子结合发生反应 CO+6H⁺+6e⁻→CH₃OH+H₂O,生成甲醇。若生成 CH₄则需要更多的电子和质子参与,如 CO₂+8H⁺+8e⁻→CH₄+2H₂O。而电子和质子的供给方式和数量是由光催化剂的能带结构、表面活性位点的种类和分布等因素决定的,所以光催化剂会对 CO₂的选择性转化构成直接影响。此外,CO₂还原产物不同,所需还原电势也不同,具体见表 1^[3]。

1.5 产物脱附与催化剂再生

产物脱附与催化剂再生是光催化 CO₂还原反应持续高效进行的关键步骤。CO、CH₃OH、CH₄等产物从光催化剂表面脱附后,活性位点重新裸露出来,光催化剂才能顺利进行下一轮的光吸收、反应物吸附及反应进程。如果产物未能及时脱附,会持续占据活性位点,阻碍后续反应的进行。当产物分子与光催化剂表面的结合力过强时,活性位点也会被长时间占用,光催化剂就难以与 CO₂及其他反应物有效接触,最终致使催化剂失活。

2 产物分布与路径分析

2.1 产物分布特征

在光催化 CO₂还原反应中,常见产物可被分为两类,包括 C₁类(CO、CH₄、CH₃OH 等)和 C₂₊类

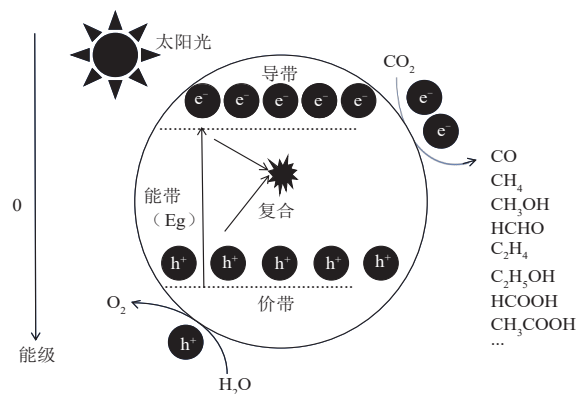


图 1 光催化还原二氧化碳过程原理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the photocatalytic reduction of carbon dioxide process

(C_2H_4 、 C_2H_5OH 、 C_3H_7OH 等)。目前,光催化 CO_2 还原反应的主要产物是 C_1 化合物,而非更高附加值的 C_{2+} 化合物^[4],这已成为该领域的一个基本共识。这一现象并非偶然,而是由光催化 CO_2 还原反应的内在机理和热力学、动力学因素共同决定的。 C_{2+} 产物调控的挑战在于从 C_1 到 C_{2+} 产物的转化过程,其转化难度远高于生成 C_1 产物,核心原因如下。

(1) C—C 偶联的巨大能垒。生成 C_{2+} 产物(如 C_2H_4 、 C_2H_5OH)的关键步骤是两个 C_1 中间体(如 $*CO$ 或 $*CH_2$)之间发生 C—C 偶联反应。这个过程需要克服非常高的活化能垒。相比之下, C_1 产物(如 CO 或 CH_4)的生成路径是直接的单分子转化,无需此偶联步骤,因此在动力学上更容易发生^[5]。

(2) 复杂的质子-电子转移过程。 C_{2+} 产物的形成涉及多个连续的质子-电子转移步骤,反应网络复杂,中间体众多,每一步的速率和选择性都会影响最终产物的分布。而 C_1 产物的生成路径相对简单,更容易实现^[4]。

(3) 催化剂设计的瓶颈。为了促进 C—C 偶联,催化剂需要具备特殊的活性位点,能够稳定 C_1 中间体,并使其在合适的构型和能量状态下进行偶联^[6]。目前,能够有效促进 C—C 偶联的光催化剂设计仍是该领域最前沿、最具挑战性的课题。大多数常规催化剂(如 TiO_2 、 ZnO)的表面特性更利于 C_1 产物的脱附或进一步还原,而非 C—C 偶联^[7]。

2.2 反应路径分析

光催化 CO_2 还原反应包括质子和电子转移,氢化和脱氧过程,打破 C—O 键,并生成 C—H 键^[8]。在光催化 CO_2 还原反应中, C_1 与 C_{2+} 产物的生成路径存在明显差异,其核心在于反应过程中质子-电子转移步骤的差异及 C—C 耦合机制。

2.2.1 C_1 产物反应路径 C_1 产物(如 CO 、 CH_4 、 CH_3OH)主要通过单碳中间体逐步还原实现,催化剂表面对 CO_2 的吸附是触发反应的第一步。 CO_2 在光催化剂表面的吸附结构主要有三种^[9],包括氧配位、碳配位和混合配位。氧配位表现为 CO_2 分子通过 O 原子在催化剂表面线性吸附;碳配位表现为 CO_2 分子通过 C 原子吸附并生成单齿碳酸盐物种;混合配位显示了 C 和 O 原子与相邻或相同原子结合的两种可能结构。 $CO_2^{\delta-}$ 的不同结合方式可能在一定程度上会影响反应路径的选择。

光催化 CO_2 还原可能的反应路径如图 2 所示。最初, CO_2 在催化剂表面吸附,接受光生电子(e^-)和质子(H^+)形成关键中间体, $*CO$ 是 C_1 产物 $HCHO$ 、 CH_3OH 和 CH_4 的常见中间体。 $*CO$ 再经过室温加氢反应可以形成 $*CHO$ 、 $*CH_2O$ (解吸为 $HCHO$)和 $*CH_3O$ (甲氧基)。此外, $*CH_3O$ 中间体可以转化为 CH_4 或 CH_3OH (图 2(a)),而 C—H 键结合 C—O 解离生成 CH_4 的动力学势垒比生成 CH_3OH 的势垒高得多。另一种生成 CH_4 的可能反应途径是中间体 $*CO$ 加氢生成 $*COH$, $*COH$ 随后脱氢生成 $*C$, $*C$ 再经过逐步氢化得到 CH_4 (图 2b)。 CH_4 还可能通过以下途径形成:反应从生成 CO_2^* (通过氧原子形成双齿配位)开始,接着进行从 HCO_2^* 到 H_2OCO^* 再到 $*CHO$ 的演化(图 2c),再经二聚、加氢、脱氧等过程得到 $*CH_3$,最终 $*CH_3$ 通过质子电子转移进一步转化为 CH_4 。其中, CO 是由 2 个质子和 2 个电子反应形成,而 CH_4 的形成需要 8 个电子和 8 个质子的转移,动力学能垒较高,易受催化剂表面性质(如金属位点亲氧性)影响^[10],如部分金属硫化物(如 $ZnIn_2S_4$)的金属位点倾向于通过甲醛路径生成 CH_4 ^[7]。

2.2.2 C_{2+} 产物反应路径 C_{2+} 产物(如 C_2H_4 、 C_2H_5OH)的形成有很多可能的途径,主要依赖两个 C

表 1 光催化 CO_2 还原为高附加值产物及电极电位

Tab. 1 Photocatalytic CO_2 reduction to high value-added products and electrode potential

| 光化学反应 | 电极电位/V (vs.NHE) | 主要产物 |
|--|--------------------|-----------------|
| $CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\cdot-}$ | -1.92 | $CO_2^{\cdot-}$ |
| $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ | -0.35 | CO |
| $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$ | -0.61 | HCOOH |
| $CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$ | -0.48 | HCHO |
| $CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$ | -0.38 | CH_3OH |
| $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ | -0.24 | CH_4 |
| $2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O$ | 0.064 | C_2H_4 |
| $2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH + 3H_2O$ | 0.084 | CH_3CH_2OH |
| $2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$ | -0.31 | CH_3COOH |
| $2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6 + 4H_2O$ | -0.51 | C_2H_6 |

注:标准试验条件为 $pH=7$ 。

中间体的耦合,机理更为复杂。 CO 是进一步还原为 C_{2+} 产物的初始中间体^[12], C_2H_4 、 CH_3CHO 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的生成比 CH_4 需要更强的负电位。如图 3a 所示,两个 $^*\text{CH}_2$ 的偶联或 CO 在费托合成过程中的插入是形成 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的路径。另一个生成 C_2H_4 的关键步骤是 $^*\text{CO}$ 二聚和电子转移形成 $^*\text{C}_2\text{O}_2^-$ 中间体。 $^*\text{C}_2\text{O}_2^-$ 随后被质子化为 $^*\text{CO-COH}$, 经进一步质子化得到产物 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (图 3b)。吸附的 CO_2^* 对还原性 CH_3 的亲核攻击可能形成 CH_3COOH 或 CH_3COO^- , 吸附的 CO_2^* 偶联生成 OOC-COO 可能是形成乙酸酯的重要中间体。还原 CO_2 生成 C_3 等长链产物仍是一个挑战, 在光催化领域鲜见报道。特定的 C_3 产物(如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) 可能通过吸附的 C_2 中间体与相邻的 C_1 中间体发生分子间 C-C 偶联, 以及伴随的质子/电子转移而形成^[13]。

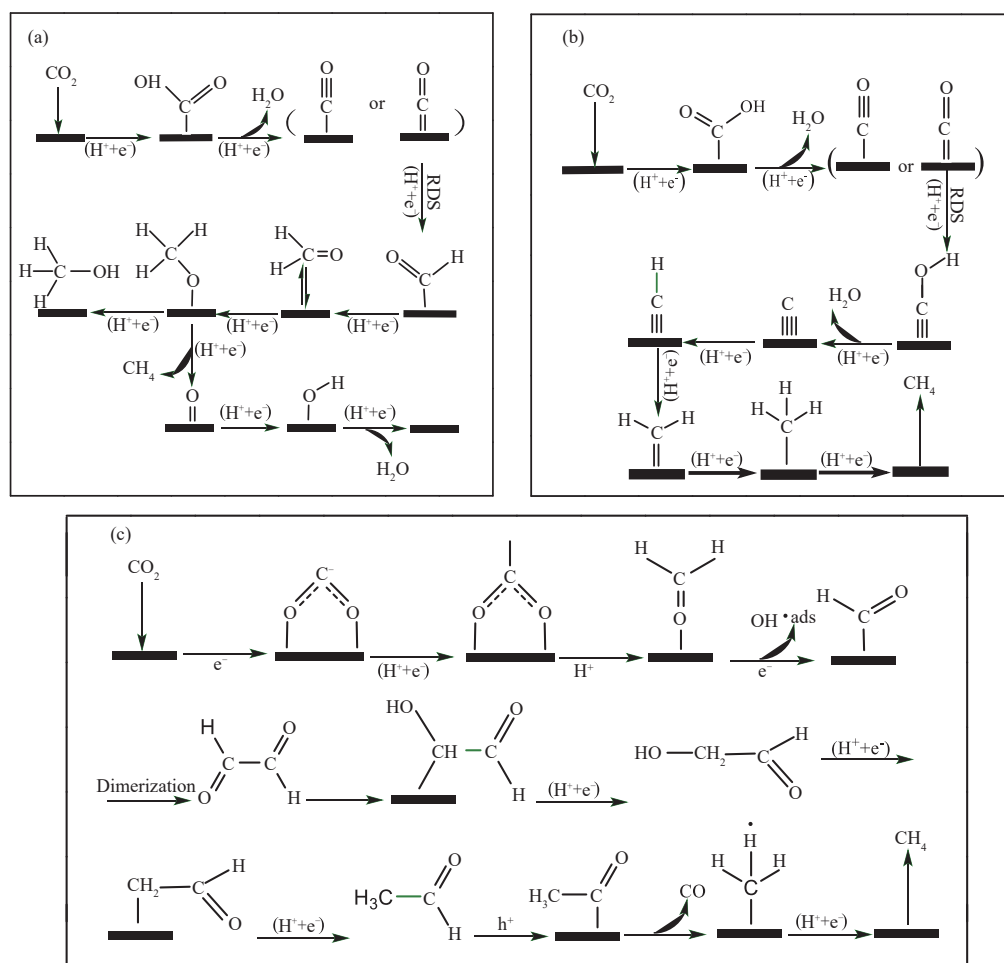


图 2 CO_2 还原为 HCHO 、 CH_3OH 和 CH_4 的可能反应路径^[11-12]

Fig. 2 Potential reaction pathways for CO_2 reduction to HCHO , CH_3OH , and CH_4

综上所述, C_1 产物的比例远高于 C_{2+} 产物, 其根本原因在于生成 C_{2+} 所必需的 C-C 偶联反应在热力学上不利, 在动力学上极其缓慢, 且需要极为精细的催化剂设计降低反应能垒。当前研究的重点和难点, 正是通过催化剂工程来打破这一瓶颈, 从而有选择性地提高 C_{2+} 产物的产率。

3 催化剂的改性策略

3.1 C_1 产物目标

研究者通过开发新型光催化材料、调控光催化剂的结构和表面性质等方式来提高 C_1 产物的选择性。常用方法有构建异质结、缺陷工程、尺寸形貌调控、金属掺杂等。

(1) 构建异质结。异质结由两种或多种不同能带结构的半导体材料组成。光生电子和空穴会因材

料间的能带差异,在异质界面上定向迁移,实现电子-空穴的高效分离。Feng 等^[14]合成 Z 型异质结光催化剂($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CdS}$)并成功应用于光催化 CO_2 还原反应中。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CdS}$ 有效结合了 CdS 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的优点,表现出优良的可见光响应性、高效的电荷分离和持久的稳定性。在最佳条件下,有效提高了 CO 和 CH_4 的产率。

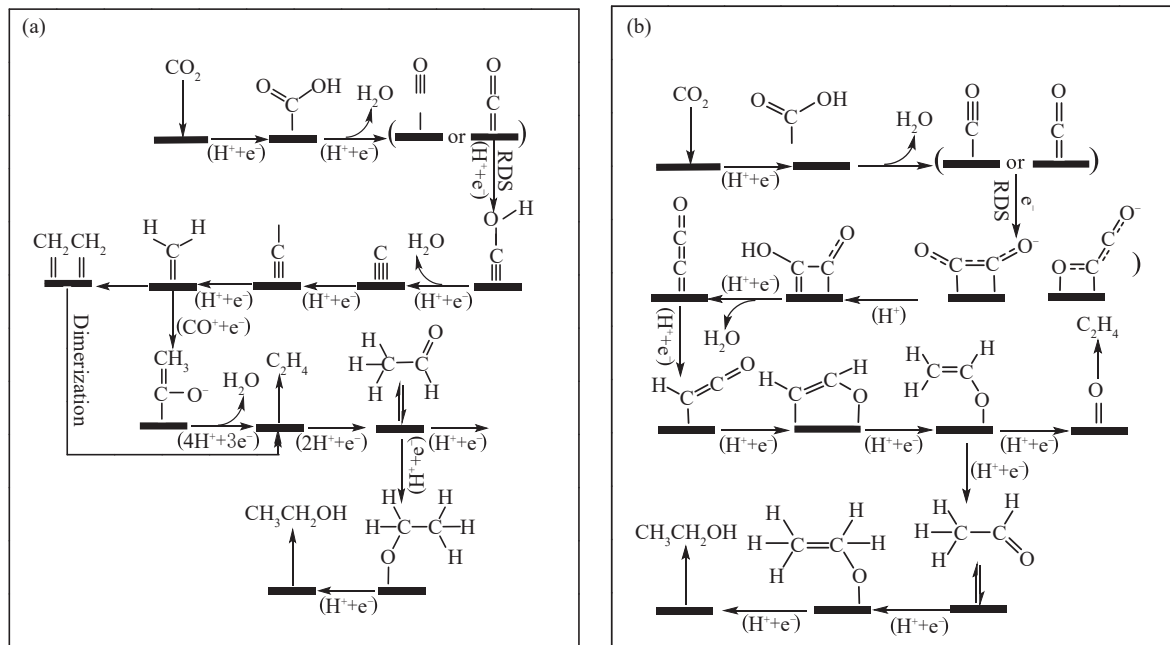


图 3 CO_2 还原为 C_2H_4 、 CH_3CHO 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的可能反应路径^[11,13]

Fig. 3 Possible reaction pathways for CO_2 reduction to C_2H_4 , CH_3CHO , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(2) 缺陷工程。通过在光催化剂中引入各种类型的缺陷,如空位缺陷、间隙原子缺陷、晶格畸变缺陷等,调节光催化剂的物理化学性质。引入缺陷可促进载流子分离和传输,增加活性位点,调控反应路径和产物选择性。Cai 等^[15]选用富含铜空位-高价铜缺陷对的 I-III-VI₂ 族 Zn, 掺杂 CuInS_2 胶体量子点(ZCIS)作为 CO_2 光还原模型光催化剂。实验结果表明,富含铜空位-高价铜缺陷对的 ZCIS 量子点在水相中表现出高效的 CO_2 光催化性能,具有 96% 的 CO 产物选择性。

(3) 尺寸形貌调控。尺寸形貌调控是优化催化剂催化性能的一种有效手段。可调控催化剂形貌,如制成纳米片,暴露高活性晶面,利用其特殊原子排列促进反应;调控尺寸增大比表面积,增多活性位点,进而加速光催化反应。张渊等^[16]对氮化镓(GaN)、镓酸锌(ZnGa_2O_4)、钼酸铋(Bi_2MoO_6)三种光催化剂进行微观结构和形貌调控,包括采用氨气氮化氧化镓空心球得到双壳层氮化镓纳米空心球、通过水热法合成双壳层镓酸锌纳米空心球并进行退火处理、采用油酸钠作为表面活性剂水热合成钼酸铋纳米带使其相互穿插形成网络结构等操作。实验结果表明,其有效提高了光催化 CO_2 还原产生 CH_4 的选择性。

3.2 C_{2+} 产物目标

为提高 C_{2+} 产物的选择性,常见的催化剂改性策略包括助催化剂负载、掺杂工程、表面等离子体共振等。

(1) 助催化剂负载。一种在材料表面负载助催化剂的方式,助催化剂作为活性位点,加速关键中间体(如 *CO)的吸附与活化进程,如 Pt 改性 FeZn 催化剂中,Pt 促进 CO 解离和 H_2 活化,使 CO_2 转化率从 22.5% 提升至 27.3%,并将 CH_4 选择性从 52.9% 降至 20.5%^[17]。在光/电催化体系中,助催化剂(如 Au、Ag)作为电子受体,加速光生电子-空穴分离,增加表面电子密度,促进多步骤还原反应^[18]。Cu 基催化剂负载 Au/Ag 后,CO 中间体浓度提升,优化了 CO 吸附构型,使 C_{2+} 产物选择性大幅提高^[6]。

(2) 掺杂工程。在光催化剂中掺杂特定元素,对光催化剂的能带结构和活性位点进行调控,进而使

反应路径和产物分布发生改变。例如, Li等^[19]通过煅烧合成 Co 和 Cu 共掺杂的 TiO₂ 光催化剂, 实验表明, Cu 的引入降低了 TiO₂ 的带隙宽度, Co 能捕获大量空穴增强氧化能力, Co 位点积聚大量质子。质子通过进一步结合光生电子加速 CO₂ 的持续还原, 从而形成更多 •CH₃, •CH₃ 的积累是增强对 C₂₊ 产物选择性的关键。

(3) 表面等离子体共振。当入射光频率与金属纳米结构中自由电子集体振荡频率匹配时, 会发生表面等离子体共振。在反应中, 此现象能增强催化剂的光吸收。同时, 表面等离子体在共振激发产生的热电子具有较高能量, 可注入催化剂的导带参与 CO₂ 还原反应, 提高光生载流子的分离效率, 增加反应活性位点。Ren 等^[20]通过构建 W₁₈O₄₉/ZIS 等离子体光催化剂来保护在 W₁₈O₄₉ 中的氧空位。W₁₈O₄₉ 中的稳定氧空位可借助局域表面等离子体共振产生热电子, 该热电子能够降低 C—C 耦合的活化, 进而促进 C₂₊ 产物的生成。

4 展望

光催化 CO₂ 还原技术利用太阳能将大气中的 CO₂ 转化为高附加值产物, 为减轻全球温室效应以及解决化石燃料短缺问题提供可能。但目前该技术仍停留在实验室研究阶段, 很难实现大规模的工业生产。为此, 研究者进行了大量的实验探索, 但今后仍将面临技术难题, 主要包括高效光催化材料的设计开发, 以及光催化还原产物选择性的自主调控。

在光催化材料开发方面, 随着材料科学、计算化学、纳米技术等多学科融合发展, 研究者可通过理论计算和高通量材料表征实验, 实现对光催化材料的快速筛选、在线产物检测与反应路径确定。除此之外, 新型材料和复合材料的开发, 也可进一步提高光催化效率。

在产物选择性与分布方面, 面临的主要难题是 C₂₊ 产物的生成比例较低, 无法满足工业化需求。在今后研究中, 仍需深入探究 CO₂ 向 C₂₊ 产物转化的可能性和倾向性。未来可通过光催化材料的多活性位点协同设计、动态反应路径调控等手段, 从多维度攻克还原产物选择性调控难题, 反向指导光催化剂的开发设计, 提高 C₂₊ 产物的选择性。

在产物应用方面, C₁ 产物主要应用于能源和化工领域, 如 CO 作为合成气用于生产多种化工产品、CH₄ 可做天然气、CH₃OH 可作为汽油添加剂。C₂₊ 产物的应用领域更广泛, 如 C₂H₅OH 应用于医药、化妆品等行业, C₂H₄、C₃H₆ 等可作为化工基础原料, 用于生产塑料、合成橡胶等, 有利于推动高性能产业的发展。

参考文献:

- [1] 孙容, 张崇文, 刘科宜, 等. 光催化 CO₂ 还原为 CH₄ 研究进展[J]. 分子科学学报, 2024, 40(1): 10-17.
- [2] 万冰洁, 刘小雪, 齐林光, 等. TiO₂ 基光催化 CO₂ 还原研究进展[J]. 应用化学, 2024, 41(5): 637-658.
- [3] 许丹, 于彩莲, 李芬, 等. CO₂ 还原光催化材料研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(14): 33-40.
- [4] WU Y, HU Q, CHEN Q, et al. Fundamentals and challenges of engineering charge polarized active sites for CO₂ photoreduction toward C₂ products[J]. Accounts of Chemical Research, 2023, 56(18): 2500-2513.
- [5] WANG Y, CHEN E, TANG J. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO₂ conversion[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(12): 7300-7316.
- [6] LI H, JIANG Y, LI X, et al. C₂₊ selectivity for CO₂ electroreduction on oxidized Cu-based catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(26): 14335-14344.
- [7] CHAI Y, KONG Y, LIN M, et al. Metal to non-metal sites of metallic sulfides switching products from CO to CH₄ for photocatalytic CO₂ reduction[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6168.
- [8] 何良年, 李红茹, 谢汶均, 等. 二氧化碳化学转化的科学基础及其路径[J]. 科学通报, 2025(13): 1937-1953.
- [9] 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.
- [10] LI X, WANG S, LI L, et al. Opportunity of atomically thin two-dimensional catalysts for promoting CO₂ electroreduction

- [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(12): 2964–2974.
- [11] SUN Z Y, MA T, TAO H C, et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO₂ reduction using two-dimensional materials[J]. *Chem*, 2017, 3(4): 560–587.
- [12] WANG L M, CHEN W C, ZHANG D D, et al. Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5310–5349.
- [13] 高娃, 熊宇杰, 吴聪萍, 等. 基于超薄纳米结构的光催化二氧化碳选择性转化[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(1): 3–14.
- [14] FENG B, WANG Q, LIU P, et al. Z-scheme heterojunction enhanced photocatalytic performance for CO₂ reduction to CH₄[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(37): 17616–17623.
- [15] CAI M K, TONG X, LIAO P S, et al. Manipulating the optically active defect-defect interaction of colloidal quantum dots for carbon dioxide photoreduction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(23): 15546–15557.
- [16] 张渊. 光催化剂微纳结构调控及应用于二氧化碳光还原[D]. 南京: 南京大学, 2017.
- [17] SHI Q, ZHANG B, WU Z, et al. Cascade catalytic systems for converting CO₂ into C₂₊ products[J]. *Chem Sus Chem*, 2025, 18(7): e202401916.
- [18] 李章师, 李玉峰, 何环环, 等. Pt 改性 FeZn 催化剂提升常压 CO₂-FTS 反应合成 α -烯烃的稳定性研究 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(10): 1482–1499.
- [19] LI N X, WANG B B, SI Y T, et al. Toward high-value hydrocarbon generation by photocatalytic reduction of CO₂ in water vapor[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5590–5602.
- [20] REN L T, YANG X N, SUN X, et al. Cascaded *CO-*COH intermediates on a nonmetallic plasmonic photocatalyst for CO₂-to-C₂H₆ with 90.6 % selectivity[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(30): e202404660.

Selective Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide and Its Product Distribution

DUAN Wenhui¹, ZHAO Hongye^{2,3,4}

(1. *College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;*

2. College of Geographical Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

3. Institute of Environmental Health Research, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

4. Industrial Technology Engineering Center for Special Resource Development and Ecological Environment Protection, Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010022, China)

Abstract: The strategy for selective photocatalytic conversion of CO₂ aims to enhance photocatalytic activity through specific design of catalysts and reaction systems, thereby improving the selectivity and yield of CO₂ reduction products. This review summarizes the research progress in photocatalytic CO₂ selective conversion technology from three aspects: the principles of photocatalytic CO₂ selective conversion, product distribution and pathway analysis, and catalyst modification. Common products of photocatalytic CO₂ reduction reactions include C₁ and C₂₊ categories, which have significantly different pathways for their formation. The core difference lies in the proton-electron transfer steps during the reaction process and the C-C coupling mechanisms. Selective distribution of products can be achieved through catalyst design and regulation of reaction conditions. Methods such as constructing heterogeneous structures, defect engineering, and controlling size and morphology can enhance the selectivity for C₁ products, while strategies like co-catalyst loading, doping engineering, and surface plasmon resonance can improve the selectivity for C₂₊ products. Currently, photocatalytic CO₂ reduction technology remains at the laboratory research stage and has not yet achieved large-scale industrial production. To address this technological challenge, multidimensional research and innovation should focus on the design and development of efficient photocatalytic materials and the autonomous regulation of photocatalytic reduction product selectivity.

Key words: photocatalysis; CO₂ reduction; selective conversion; product distribution

【责任编辑 乔子翔】