

文章编号: 1001-3555(2023)04-0389-08

# 光催化剂活性位点调控及其光还原CO<sub>2</sub>制C<sub>2+</sub>产物研究进展

刘科宜, 陈巧玲, 孙容, 王佳忍, 郑毅\*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 工业发展与人类活动导致大气中CO<sub>2</sub>浓度逐年升高, 引发一系列生态环境问题。将CO<sub>2</sub>光催化转化为高附加值化学物质不仅有利于缓解环境压力, 也可以带来额外经济价值。然而, 由于多电子利用效率低和C—C偶联动力学缓慢, 光还原CO<sub>2</sub>制多碳产品面临产率低和选择性差等挑战。光催化剂活性位点调控能够有效解决上述问题。我们综述了近几年用于光还原CO<sub>2</sub>催化剂表面活性位点设计的研究进展, 主要包括缺陷位点、金属位点以及掺杂位点等, 从活性位点的角度为光还原CO<sub>2</sub>催化剂设计提供新视角, 并对开发高效光催化剂具有启发意义。

**关键词:** 光催化CO<sub>2</sub>还原; 活性位点; C—C偶联; C<sub>2+</sub>产物

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.04.008

近年来, 工业快速发展和世界人口不断增长导致对化石燃料的需求大幅增加, 由此引发大气中CO<sub>2</sub>浓度严重超标, 产生温室效应, 给人类社会带来生态破坏和气候变化<sup>[1]</sup>。光催化CO<sub>2</sub>还原模仿自然光合作用, 通过光驱动将CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O转化为C—H化合物, 是一种高效清洁的能源转化技术<sup>[2-4]</sup>。目前报道的CO<sub>2</sub>光还原产物主要包括CO、CH<sub>4</sub>、HCOOH、CH<sub>3</sub>OH等C<sub>1</sub>化学品。相比之下, C<sub>2+</sub>产物(如乙烯、乙醇和乙烷等)具有较高能量密度, 且C<sub>2+</sub>产品可用于制造燃料添加剂、消毒剂和药品等, 有助于减少化石能源使用。因此, 从资源配置、能源利用及环境角度, CO<sub>2</sub>光转化为多碳产品可助力碳中和战略目标, 为化工和日常生活等提供高附加值C—H化合物<sup>[5]</sup>。然而, CO<sub>2</sub>光催化还原为多碳产物过程需要多电子-质子转移和C—C偶联, 是多碳产物生成受限步骤, 因此提升CO<sub>2</sub>光还原产率和增加多碳产物选择性是亟待解决的科学问题<sup>[6-7]</sup>。开发高效、高选择性CO<sub>2</sub>还原光催化剂是当前研究热点并面临巨大挑战与机遇。

迄今为止, 广大学者已开发大量光催化材料用于CO<sub>2</sub>还原, 例如金属氧化物<sup>[8-9]</sup>、硫化物<sup>[10]</sup>、卤化物钙钛矿<sup>[11]</sup>、多孔有机聚合物(POP)<sup>[12]</sup>、共价有机骨架(COF)<sup>[13]</sup>、金属-有机骨架(MOF)<sup>[14]</sup>和有机金

属光催化剂<sup>[15]</sup>等。然而, 本征催化剂催化效率低、选择性差, 限制了以上催化剂的实际应用。研究表明, 调整光催化剂活性位点, 如提升金属位点电子密度、调整不同活性位点电子密度大小、调节活性位间距等, 能有效活化CO<sub>2</sub>及中间产物, 促进C<sub>1</sub>产物进一步偶联, 实现CO<sub>2</sub>高效对称或不对称加氢, 可提高多碳产物选择性及产率, 从而使以上催化材料有望得以实际应用<sup>[16]</sup>。因此, 我们将从缺陷位点、金属位点及掺杂位点等活性位点综述最新研究进展, 并对活性位点调控进行展望。

## 1 CO<sub>2</sub>RR 基本机理和途径

光催化CO<sub>2</sub>还原反应是一个复杂的多步过程, 该过程可能存在多种途径导致形成不同产物。光催化CO<sub>2</sub>还原成不同产物中所需电子和质子数量以及相应标准氧化还原电位列于表1中<sup>[17]</sup>。

不同途径中反应位点对反应物、中间体和光还原产物的亲和力不同, 因此光还原CO<sub>2</sub>中不同产物的途径也值得关注。目前报道用于光催化CO<sub>2</sub>转化为C<sub>2+</sub>产物的C—C偶联反应途径主要包括: (a) \*CH<sub>3</sub>偶联; (b) \*CO加氢为\*CHO, 进一步偶联成\*CO-\*CHO; (c) \*CHO二聚; (d) \*CO偶联产生\*COCO, 如图1所示<sup>[16]</sup>。

收稿日期: 2023-04-15; 修回日期: 2023-05-19。

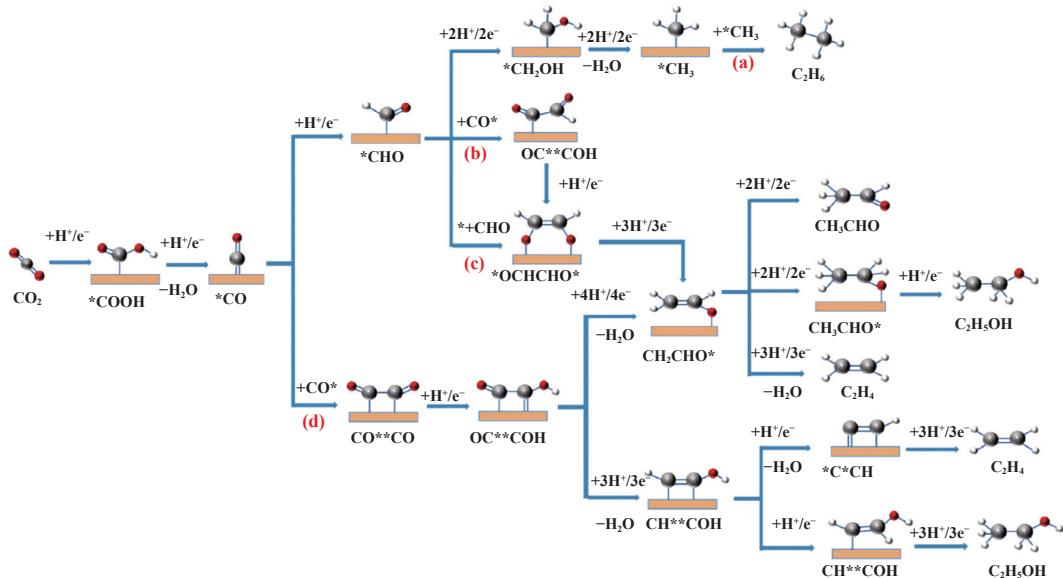
基金项目: 国家自然基金青年基金(21802060, 51302123); 2017年博士科研启动费(061701); 兰州理工大学红柳一流学科建设项目(National Natural Science Foundation of China(21802060, 51302123); 2017 PhD research start-up fee(061701); The Program for Hongliu First class Discipline Construction in Lanzhou University of Technology).

作者简介: 刘科宜(1999-), 硕士, 研究方向为光催化CO<sub>2</sub>还原的研究(Liu Ke-yi(1999-), Master degree, Research interests include photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction).

\* 通信联系人, E-mail: wind\_2000\_love@163.com.

表 1 光催化 CO<sub>2</sub>RR 中不同产物的标准氧化还原电位和所需的电子质子<sup>[17]</sup>Table 1 Standard redox potentials and required electron protons for different products in photocatalytic CO<sub>2</sub>RR<sup>[17]</sup>

Reactions	E(V vs.NHE)	Products
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.90	-
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0.51	CO
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0.58	HCOOH
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0.55	HCHO
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0.39	CH <sub>3</sub> OH
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-0.24	CH <sub>4</sub>
2CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> O	-0.31	CH <sub>3</sub> COOH
2CO <sub>2</sub> + 10H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> CHO + 3H <sub>2</sub> O	-0.36	CH <sub>3</sub> CHO
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	-0.33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-0.34	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2CO <sub>2</sub> + 14H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-0.27	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3CO <sub>2</sub> + 16H <sup>+</sup> + 16e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO + 5H <sub>2</sub> O	-0.32	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO
3CO <sub>2</sub> + 16H <sup>+</sup> + 16e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O	-0.31	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>

图 1 光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 C<sub>2+</sub> 产物的可能反应途径 (C, 灰色; O, 红色; H, 白色)<sup>[16]</sup>Fig.1 Possible reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>2+</sub> products (C, gray; O, red; H, white)<sup>[16]</sup>

光还原 CO<sub>2</sub> 制多碳产品必须经历多电子和质子转移过程, 为提高反应效率和产物选择性, 下面列出有效实施光催化 CO<sub>2</sub>RR 的关键目标<sup>[18]</sup>:

- (1) 通过增加与所需产物相等电势的受激电子数目来提高 CO<sub>2</sub>RR 效率;
- (2) 避免光生电子和光生空穴复合;
- (3) 增加催化剂比表面积, 促使在光催化剂的活性位点处进行高效 CO<sub>2</sub> 分子吸附;

(4) 抑制竞争性析氢反应 (HER);

(5) 开发低廉、高反应活性及高 C<sub>2+</sub> 产物选择性的 CO<sub>2</sub> 还原光催化剂, 可有效降低运营成本.

## 2 活性位点调控

### 2.1 缺陷活性位点

光催化剂在制备过程中由于晶格原子离开晶格位点产生原子级缺陷, 如氧空位和硫空位<sup>[19]</sup>等, 这

些点缺陷能有效调控催化剂局域电子结构形成不饱和配位态,有利于CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等小分子的吸附和活化,因此,在催化剂表面构建空位成为解决光还原CO<sub>2</sub>选择性低和产率差的有效策略<sup>[20]</sup>。阴离子空位具有局域电子特性,可以有效活化吸附惰性CO<sub>2</sub>分子,调节CO<sub>2</sub>光还原过程中关键步骤的反应能垒,从而提高反应速率,优化产物选择性<sup>[21]</sup>。

O、S等空位缺陷能够有效促进光还原CO<sub>2</sub>制C<sub>2+</sub>产物。Deng等<sup>[22]</sup>制备了具有氧空位的WO<sub>3-x</sub>,原位傅里叶变换红外光谱和理论计算表明,由于氧缺陷的存在,WO<sub>3-x</sub>对CO<sub>2</sub>吸附能力显著提高(如图2(a)),有利于CO<sub>2</sub>高效参与反应并实现C—C偶联生成

C<sub>2+</sub>产物。同时,O空位还可扩大催化剂光吸收范围(如图2(b)),使其产生更多光生载流子用于C—C偶联反应。最终,WO<sub>3-x</sub>分别产生5.30和0.93 μmol·g<sup>-1</sup>的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>且选择性达到34%。Li等<sup>[23]</sup>通过碳热还原商业WO<sub>3</sub>粉末,使其表面引入5价钨(W<sup>5+</sup>),在1.8 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>总CO<sub>2</sub>转化率下实现35%的醛选择性。所制备的非化学计量氧化钨导带下移,提高光生载流子分离效率,证明表面W<sup>5+</sup>在促进中间体C—C偶联中起关键作用。除此之外,光催化剂表面O空位浓度通常较低,易被氧化而失去活性。为了实现CO<sub>2</sub>光还原实际应用,在半导体上制备并提高O空位稳定性亟待解决。Sun等<sup>[24]</sup>合成了具有大量暴

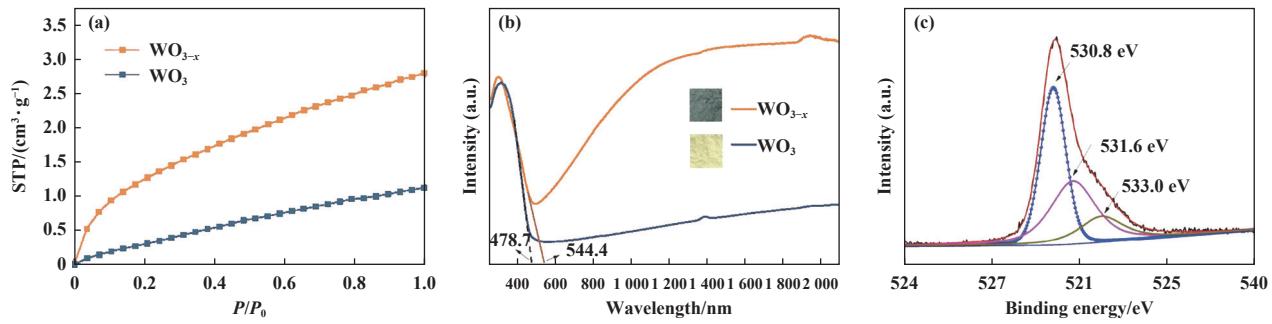


图2 (a) CO<sub>2</sub>吸附能力<sup>[22]</sup>; (b) WO<sub>3</sub>和WO<sub>3-x</sub>的UV-Vis-IR DRS光谱<sup>[22]</sup>;  
(c) WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O经过60 h光催化反应的O 1s XPS光谱<sup>[24]</sup>

Fig.2 (a) CO<sub>2</sub> adsorption<sup>[22]</sup>; (b) UV-Vis-IR DRS spectra of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3-x</sub><sup>[22]</sup>; (c) O 1s XPS spectrum of the WO<sub>3</sub> sample after 60 h photocatalytic reaction<sup>[24]</sup>

露表面氧空位的WO<sub>3</sub>·0.33 H<sub>2</sub>O纳米管,在阳光照射下,可以在纯水中实现优良而稳定的CO<sub>2</sub>光还原CH<sub>3</sub>COOH,选择性高达85%,平均产率约为9.4 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。该实验中表面氧空位和羟基为主要反应位点,它们之间协同作用促进CO<sub>2</sub>高选择性生成CH<sub>3</sub>COOH。此外,氧空位上的CO<sub>2</sub>形成C—C键后容易从氧空位脱附,实现氧空位可持续利用,即使反应60 h后空位浓度也没有降低(如图2(c))。硫化物半导体也存在非金属空位研究,但在光还原CO<sub>2</sub>制C<sub>2+</sub>领域报道较少。Tian等<sup>[25]</sup>成功构筑具有硫空位的Sv-CdS@ZIF-8核壳结构,首先证明硫空位在CdS中的存在导致电荷在周围低配位Cd原子上富集,促进\*CO生成速率,降低\*CO氢化为\*CHO的能量。其次,硫空位使Cd—Cd距离减小(如图3),两个相邻吸附的\*CHO中间体之间的距离也随之减小,导致\*CHO二聚化的能量降低,从而生成C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。Gao等<sup>[26]</sup>通过超声剥离法成功制备厚度约为

0.70 nm的四元AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>原子层。通过H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>刻蚀在该原子层上进行硫缺陷工程,使乙烯生成占主导地位,产物选择性可达73%,电子选择性可达89%。密度泛函理论和原位红外光谱表明,通过在AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>

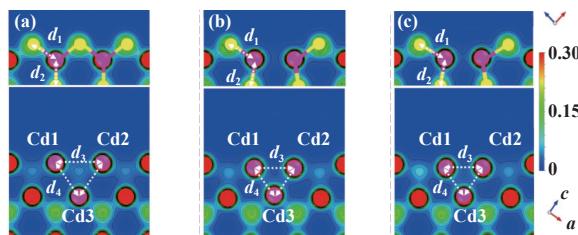


图3 (a) CdS; (b) Sv-CdS; (c) Sv-CdS@ZIF-8的二维电荷密度等值线图

(红色: 电子积聚区; 蓝色: 电子耗尽区; 等值=0.03(a.u.))<sup>[25]</sup>  
Fig.3 2D charge density contour plots of (a) CdS; (b) Sv-CdS;  
(c) Sv-CdS@ZIF-8

(Red: electron accumulation region; blue: electron depletion region; iso-value = 0.03 (a.u.))<sup>[25]</sup>

中引入 S 空位, 使 Ag 原子在 S 空位附近电荷积累, 从而实现对\*CO 分子的高效捕获, 关键反应中间体在催化剂表面进行富集, 降低 C—C 偶联能垒, 有利于乙烯的生成.

综上所述, 空位的引入一方面可以增强气体分子吸附脱附, 降低偶联能垒; 另一方面有利于吸收可见光(光催化剂的导带向下移动), 提高电子-空穴对分离效率, 从而影响光催化还原 CO<sub>2</sub> 的特性. 因此, 缺陷活性位点调控是促进光还原 CO<sub>2</sub> 制 C<sub>2+</sub> 产物的有效策略之一.

## 2.2 金属活性位点

光催化剂的活性通常与其暴露在催化剂表面的活性中心有很大关系<sup>[27]</sup>. 金属位点能够充当电子陷阱, 在获得光激发电子的同时, 可以对光催化剂表面电子结构进行调控, 这不仅有利于惰性 CO<sub>2</sub> 分子的吸附与活化, 还促进活性位点上 C<sub>1</sub> 中间体的解吸和迁移, 进而降低 C—C 偶联能垒<sup>[28]</sup>. 此外, 金属活性位点还有助于提高光生电荷分离效率, 增大光吸收范围, 加速表面氧化还原反应进程<sup>[29]</sup>. 迄今为止, 铜基催化剂被认为是光催化 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2+</sub> 产物的最佳催化剂<sup>[30]</sup>.

据研究表明, 铜催化剂中 Cu<sup>+</sup> 对增强\*CO 与催

化位点结合, C—C 耦合中间体的稳定具有重要作用<sup>[31]</sup>. 基于上述理论, Wang 等<sup>[32]</sup> 以 Cu 掺杂沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8) 为前驱体, 合成 CuO<sub>x</sub> 均匀分散在多晶 ZnO 中的光催化剂 (CuO<sub>x</sub>@p-ZnO) 上. 光照后, 该催化剂将 CO<sub>2</sub> 还原为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的选择性达到 32.9%, 将水作为空穴清除剂的产率为 2.7 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 在三乙胺作为空穴清除剂存在下产率高达 22.3 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. XAS 结合原位傅里叶变换红外光谱表明, 在初始催化剂中, Cu 主要以氧化铜形式存在, 但在光催化还原过程中, 氧化铜表面会出现一层 Cu<sup>+</sup>, 且 Cu<sup>+</sup> 是吸附 CO 并进一步 C—C 偶联形成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的活性位点(如图 4(a)、(b)). 此外, DFT 进一步验证这些 Cu<sup>+</sup> 位点在加强\*CO 结合和稳定关键中间体方面起关键作用. Shi 等<sup>[33]</sup> 报道以磷掺杂氮化碳为载体, 采用原位热解策略制备了原子分散的 In-Cu 双金属催化剂 (InCu/PCN), 在其上进行光还原 CO<sub>2</sub> 实验发现乙醇产率达到 28.5 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 选择性高达 92%. In 与 Cu 协同作用是通过加速电荷从 PCN 向金属中心的转移而增强电荷分离, 钨也通过 Cu-N-In 桥将电子转移到邻近的铜上(如图 4(c)), 增加铜活性中心电子密度. 此外, In-Cu 双金属位促进了 CO 中间体的吸附, 降低了 C—C 偶联的能量.

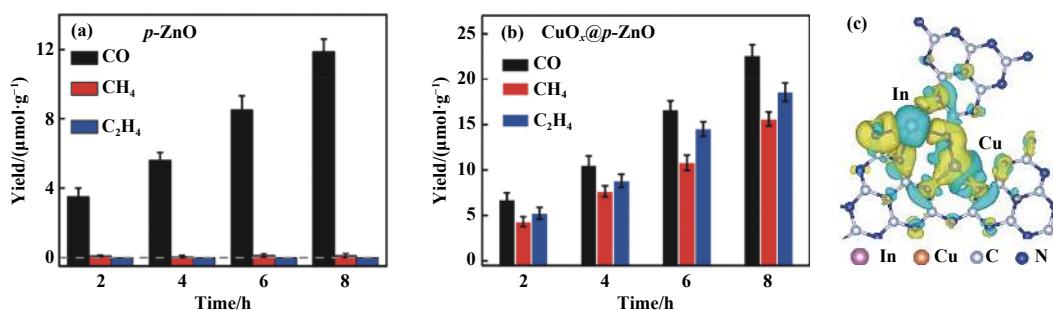


图 4 (a) p-ZnO<sup>[32]</sup>, (b) CuO<sub>x</sub>@p-ZnO 的光催化 CO<sub>2</sub> 还原产物<sup>[32]</sup>, (c) InCu/PCN 的电荷密度差图<sup>[33]</sup>

Fig.4 Products of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction for (a) p-ZnO<sup>[32]</sup>; (b) CuO<sub>x</sub>@p-ZnO<sup>[32]</sup>; (c) Charge-density difference plot of InCu/PCN<sup>[33]</sup>

除 Cu 金属外, Ti、Ce、Au 等也能提供光还原 CO<sub>2</sub> 过程所需的活性位点. Wang 等<sup>[34]</sup> 通过 Cu<sup>2+</sup>-Ce<sup>3+</sup>/MIL-125-NH<sub>2</sub> 前驱体的热解转化, 设计制备 Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 其中 Cu<sup>δ+</sup> 分散在 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 异质结构上, CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒高度分散在多孔 TiO<sub>2</sub> 上. 在所设计光催化剂中, TiO<sub>2</sub> 作为光捕获材料, 用于产生被 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 界面有效分离的电子-空穴对, 并且 Cu-Ce 双活性中心协同促进 \*CO 中间体的产生和二聚, 从而降低 C—C 偶联能垒(如图 5(a)).

结果表明, Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在模拟太阳光下以 H<sub>2</sub>O 为氢源和空穴清除剂时, CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的产率为 4.51 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 电子利用率为 73.9%. Wang 等<sup>[35]</sup> 设计并测试金(Au)纳米颗粒修饰富铋溴氧化铋 Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub> 纳米管复合材料. Au 纳米颗粒作为电子陷阱和电子供体, 促进载流子有效分离和迁移. 结果表明, 与纯 Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub> 纳米管相比, Au@Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub> 复合材料不仅能产生 CO 和 CH<sub>4</sub>, 而且能将 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(如图 5(b)). 他们在研究中

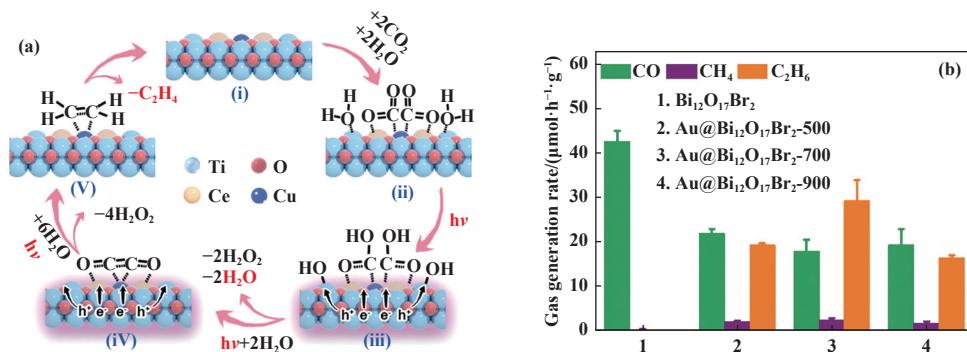


图 5 (a) 光催化 CO<sub>2</sub> 转化 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的反应机理<sup>[34]</sup>; (b) 光照射 5 h 后 CO、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的生成速率<sup>[35]</sup>

Fig.5 (a) Proposed reaction mechanism for photocatalytic CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> conversion<sup>[34]</sup>,  
(b) CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> production rates over five hours of light irradiation<sup>[35]</sup>

使用 Au@Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>-700(700 mL 的 HAuCl<sub>4</sub>) 获得 29.26 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 生产速率, 对 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的选择性达到 90.81%。简而言之, 金属活性位点可以降低偶联能垒, 抑制载流子表面复合, 这对于提高光催化选择性和产率至关重要。

### 2.3 掺杂活性位点

元素掺杂可用金属或非金属元素作为掺杂剂, 掺入微量杂质可引起载流子浓度变化, 促进电荷转移过程, 从而大大提高光催化活性<sup>[36]</sup>。在光还原 CO<sub>2</sub> 方面, 掺杂还可以调节催化剂的能级, 有利于光的吸收, 稳定中间体, 从而提高光还原 CO<sub>2</sub> 选择性。

最近, Wang 等<sup>[37]</sup>设计了由磷和铜双中心锚定在石墨氮化碳上的光催化剂 (P/Cu SAs@CN), 证明在 CN 中构建双中心结构可以有效地实现 CO<sub>2</sub> 向多碳产物转化。载流子动力学研究表明, P/Cu SAs@CN 光催化剂优异的电荷分离能力主要归因于 Cu 和 P 分别作为电子和空穴捕获位点, 实现 CO<sub>2</sub>RR 的多电子转移过程 (如图 6(a)、(b))。DFT 计算确定 C—C 偶联的中等能垒, 并证实在 P/Cu

SAs@CN 光催化剂上有利于产生 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。Ni 等<sup>[38]</sup>构建中空一氧化钛纳米球, 通过调控氮化温度, 制备了一系列具有不同 N/O 比率的氮氧化钛催化剂。结合 XPS 光谱和光还原测试分析, 发现 C<sub>2</sub> 产物的选择性与表面 Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup> 比率呈正相关。表面氧化态的组成由 N-Ti-O/V<sub>[O]</sub> 配位基序调节和控制, 其中 N-Ti 和 N-Ti-O 的配位共同促进 Ti<sup>3+</sup> 的形成, 而进一步引入氧空位可以提高 Ti<sup>2+</sup> 的相对含量。同时, N-Ti-O/V<sub>[O]</sub> 配位基序中的 N/O 比率影响偶联能垒, 接近 1 的 N/O 比显著降低 \*CO-CO\* 二聚能垒, 并促进 \*COCH<sub>2</sub>\* 形成, 使 CO<sub>2</sub> 选择性生成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。Xie 等<sup>[39]</sup>设计了 Cu-N<sub>4</sub> 位点锚定的磷掺杂氮化碳 (CuACs/PCN) 作为光催化剂, 实现 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 较高产率 (30.51 μmol·g<sup>-1</sup>) 和可调选择性 (53.2%)。理论计算表明, CuACs/PCN 在 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成反应路径中的中间能级和能垒都比未掺杂 P 的 CuACs/PCN 低。随着掺杂 P 量的增加, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成选择性明显提高, 但光吸收效率、电子空穴分离效率和 CO<sub>2</sub> 吸附能力下降。结果表明, Cu-N<sub>4</sub> 周围掺杂 P 对提高 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 产物选择性有显著作用。

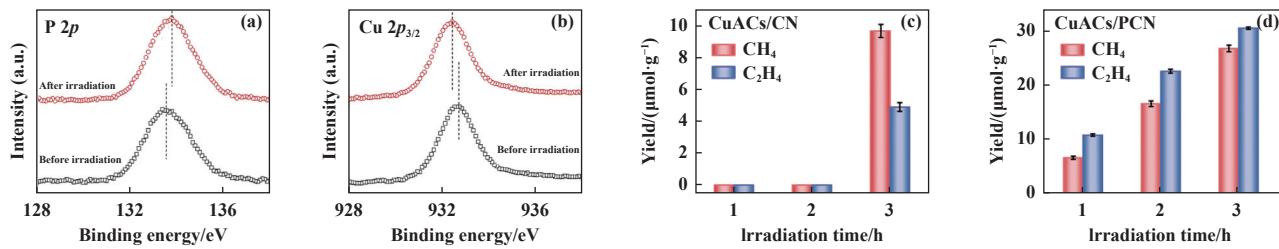


图 6 光照射前后 P/Cu SAS@CN 上 (a) P 2p<sup>[37]</sup>; (b) Cu 2p<sub>3/2</sub> 的准原位 XPS 测量<sup>[37]</sup>,

(c) CuACs/CN<sup>[39]</sup>; (d) CuACs/PCN 的光催化 CO<sub>2</sub> 还原性能<sup>[39]</sup>

Fig.6 Quasi in-situ XPS measurement of (a) P 2p<sup>[37]</sup>; (b) Cu 2p<sub>3/2</sub> over P/Cu SAs@CN before and after light irradiation<sup>[37]</sup>; Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of (c) CuACs/CN<sup>[39]</sup>; (d) CuACs/PCN<sup>[39]</sup>

(如图 6(c)、(d)). 因此, 元素掺杂可以改变催化剂表面电子结构, 促进光生电荷分离, 降低中间体二聚能垒, 进而提高光还原 CO<sub>2</sub> 的效率和选择性.

### 3 结论与展望

综上所述, 国内外研究者对活性位点的调控及其光还原 CO<sub>2</sub> 制 C<sub>2+</sub>产物进行了研究. 通过构筑活性位点, 主要从 3 个方面来提高光还原 CO<sub>2</sub> 制 C<sub>2+</sub>产物的产率和选择性. 1. 有效活化吸附惰性 CO<sub>2</sub> 分子; 2. 丰富光催化剂表面活性位点, 促进 C<sub>1</sub> 中间体的吸附, 降低 C—C 偶联能垒, 从而提高其光催化活性; 3. 促进光生电荷转移过程, 提高电子空穴对分离效率, 促使反应生成 C<sub>2+</sub>化学品. 但是, 光催化 CO<sub>2</sub> 还原仅局限在理论研究中, 其实际应用性能仍然是科研者面临的一个挑战. (1) 目前 C<sub>2+</sub>产物的产量仍处于 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 水平, 这与商业化生产的经济性相差甚远; (2) 光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 C<sub>2+</sub>产品领域的检测标准仍需完善, 以确保数据的可靠性; (3) 反应途径复杂, 光还原 CO<sub>2</sub> 过程偶联机理仍不清楚. 因此, 对于光还原 CO<sub>2</sub> 制 C<sub>2+</sub>产物的研究还需投入更多努力. 我们从活性位点角度综述了其在光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域的相关研究进展, 为光催化剂设计提供借鉴. 未来, 通过更多相关研究揭示总结活性位点助力光还原 CO<sub>2</sub> 为多碳产物作用原理, 促使 CO<sub>2</sub> 光还原催化剂逐渐实现商业化应用.

### 参考文献:

- [ 1 ] Stolarczyk J K, Bhattacharyya S, Polavarapu L, et al. Challenges and prospects in solar water splitting and CO<sub>2</sub> reduction with inorganic and hybrid nanostructures[J]. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(4): 3602–3635.
- [ 2 ] a. Low J, Cheng B, Yu J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: A review[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **392**: 658–686.  
b. Zuo Guo-fang(左国防), Yang Ben-qun(杨本群), Wang Peng(王鹏), et al. Study on CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction based on porphyrin network single atom catalysts (卟啉网状结构材料负载单原子的光催化 CO<sub>2</sub> 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **37**(3): 305–315.  
c. Ye Zhen(叶朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江治), et al. Recent advances of photocatalytic CO<sub>2</sub> overall reduction(光催化还原二氧化碳全反应的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 174–186.
- [ 3 ] d. Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明), Guo Wen-jie(郭文杰), et al. Preparation of K and Mn-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction (一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂应用于 CO<sub>2</sub> 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 43–52.  
[ 3 ] a. Zeng S, Kar P, Thakur U K, et al. A review on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using perovskite oxide nanomaterials[J]. *Nanotechnology*, 2018, **29**(5): 052001.  
b. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚婧), Tao Ran(陶然), et al. Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(K/Cl 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 的制备及其光催化性能研究[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 561–570.  
c. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), et al. Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯氧化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.  
d. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), et al. The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO<sub>2</sub> reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 499–512.
- [ 4 ] Ola O, Maroto-Valer M M. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *J Photochem Photobiol C:Photochem Rev*, 2015, **24**: 16–42.
- [ 5 ] Huang D S, Zhu H L, Zhao Z H, et al. A stable and low-cost metal-azolate framework with cyclic tricopper active sites for highly selective CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sub>2+</sub> products[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(14): 8444–8450.
- [ 6 ] Albero J, Peng Y, Garcia H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>2+</sub> products[J]. *Acs Catal*, 2020, **10**(10): 5734–5749.
- [ 7 ] Guo Z, Chen G, Cometto C, et al. Selectivity control of CO versus HCOO<sup>-</sup> production in the visible-light-driven catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with two cooperative metal sites[J]. *Nat Catal*, 2019, **2**(9): 801–808.
- [ 8 ] Ci C, Carbo J J, Neumann R, et al. Photoreduction mechanism of CO<sub>2</sub> to CO catalyzed by a Rhenium (I)-Polyoxometalate hybrid compound[J]. *ACS Catal*,

- 2016, **6**(10): 6422–6428.
- [ 9 ] Jia J, Qian C, Dong Y, *et al.* Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> by metal oxides: Defect engineering-perfecting imperfection[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(15): 4631–4644.
- [ 10 ] Das R, Paul R, Parui A, *et al.* Engineering the charge density on an In<sub>2.77</sub>S<sub>4</sub>/Porous organic polymer hybrid photocatalyst for CO<sub>2</sub>-to-Ethylenne conversion reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(1): 422–435.
- [ 11 ] Shyamal S, Pradhan N. Halide perovskite nanocrystal photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction: Successes and challenges[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, **11**(16): 6921–6934.
- [ 12 ] Cheng Y Z, Ding X, Han B H. Porous organic polymers for photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *ChemPhotoChem*, 2021, **5**(5): 406–417.
- [ 13 ] Fu Z, Wang X, Gardner A M, *et al.* A stable covalent organic framework for photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Chem Sci*, 2020, **11**(2): 543–550.
- [ 14 ] Diercks C S, Liu Y, Cordova K E, *et al.* The role of reticular chemistry in the design of CO<sub>2</sub> reduction catalysts[J]. *Nature Mater*, 2018, **17**(4): 301–307.
- [ 15 ] Boutin E, Merakeb L, Ma B, *et al.* Molecular catalysis of CO<sub>2</sub> reduction: Recent advances and perspectives in electrochemical and light-driven processes with selected Fe, Ni and Co aza macrocyclic and polypyridine complexes[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(16): 5772–5809.
- [ 16 ] Liao L, Xie G, Xie X, *et al.* Advances in modulating the activity and selectivity of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to multcarbon products[J]. *J Phys Chem C*, 2023, **127**(6): 2766–2781.
- [ 17 ] Zhang Q, Yang C, Guan A, *et al.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion: From C<sub>1</sub> products to multi-carbon oxygenates[J]. *Nanoscale*, 2022, **14**(29): 10268–10285.
- [ 18 ] Das R, Das K, Ray B, *et al.* Green transformation of CO<sub>2</sub> to ethanol using water and sunlight by the combined effect of naturally abundant red phosphorus and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>[J]. *Energy & Environ Sci*, 2022, **15**(5): 1967–1976.
- [ 19 ] Liu J, Wei Z, Shangguan W. Defects engineering in photocatalytic water splitting materials[J]. *Chem-CatChem*, 2019, **11**(24): 6177–6189.
- [ 20 ] Yang M Q, Wang J, Wu H, *et al.* Noble metal - free nanocatalysts with vacancies for electrochemical water splitting[J]. *Small*, 2018, **14**(15): 1703323.
- [ 21 ] Di J, Chen C, Zhu C, *et al.* Surface local polarization induced by bismuth-oxygen vacancy pairs tuning non-covalent interaction for CO<sub>2</sub> photoreduction[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, **11**(41): 2102389.
- [ 22 ] Deng Y, Li J, Zhang R, *et al.* Solar-energy-driven photothermal catalytic C—C coupling from CO<sub>2</sub> reduction over WO<sub>3-x</sub>[J]. *Chin J Catal*, 2022, **43**(5): 1230–1237.
- [ 23 ] Li T, Dong X, Chen W, *et al.* Induced CC coupling in CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction via carbothermally reduced nonstoichiometric tungsten oxide[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **526**: 146578.
- [ 24 ] Sun S, Watanabe M, Wu J, *et al.* Ultrathin WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O nanotubes for CO<sub>2</sub> photoreduction to acetate with high selectivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(20): 6474–6482.
- [ 25 ] Tian F, Zhang H, Liu S, *et al.* Visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction to ethylene on CdS: Enabled by structural relaxation-induced intermediate dimerization and enhanced by ZIF-8 coating[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2021, **285**: 119834.
- [ 26 ] Gao W, Li S, He H, *et al.* Vacancy-defect modulated pathway of photoreduction of CO<sub>2</sub> on single atomically thin AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> sheets into olefiant gas[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 4747.
- [ 27 ] Bo Y, Gao C, Xiong Y. Recent advances in engineering active sites for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(23): 12196–12209.
- [ 28 ] Wang B, Cai H, Shen S. Single metal atom photocatalysis[J]. *Small Methods*, 2019, **3**(9): 1800447.
- [ 29 ] Fu J, Jiang K, Qiu X, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions[J]. *Mater Today*, 2020, **32**: 222–243.
- [ 30 ] Zhou J, Li Y, Yu L, *et al.* Facile in situ fabrication of Cu<sub>2</sub>O@Cu metal-semiconductor heterostructured nanorods for efficient visible-light driven CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chem Eng J*, 2020, **385**: 123940.
- [ 31 ] Lum Y, Ager J W. Evidence for product-specific active sites on oxide-derived Cu catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nat Catal*, 2019, **2**(1): 86–93.
- [ 32 ] Wang W, Deng C, Xie S, *et al.* Photocatalytic C—C coupling from carbon dioxide reduction on copper oxide with mixed-valence copper (I)/copper (II)[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(7): 2984–2993.
- [ 33 ] Shi H, Wang H, Zhou Y, *et al.* Atomically dispersed indium-copper dual-metal active sites promoting C—C coupling for CO<sub>2</sub> photoreduction to ethanol[J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2022, **61**(40): e202208904.
- [ 34 ] Wang T, Chen L, Chen C, *et al.* Engineering catalytic

- interfaces in Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for synergistically boosting CO<sub>2</sub> reduction to ethylene[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(2): 2306–2318.
- [ 35 ] Wang Y, Zhao J, Liu Y, et al. Synergy between plasmonic and sites on gold nanoparticle-modified bismuth-rich bismuth oxybromide nanotubes for the efficient photocatalytic CC coupling synthesis of ethane[J]. *J Coll Interf Sci*, 2022, **616**: 649–658.
- [ 36 ] Wang Y, Shen S. Progress and prospects of non-metal doped graphitic carbon nitride for improved photocatalytic performances[J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2020, **36**(3): 1905080.
- [ 37 ] Wang G, Chen Z, Wang T, et al. P and Cu dual sites on graphitic carbon nitride for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to hydrocarbon fuels with high C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> evolution[J]. *Angew Chemie Inter Ed*, 2022, **61**(40): e202210789.
- [ 38 ] Ni B, Zhang G, Wang H, et al. Correlating oxidation state and surface ligand motifs with the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction to C<sub>2</sub> products[J]. *Angew Chemie*, 2023, **135**(6): e202215574.
- [ 39 ] Xie W, Li K, Liu X H, et al. P-Mediated Cu-N<sub>4</sub> sites in carbon nitride realizing CO<sub>2</sub> photoreduction to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with selectivity modulation[J]. *Adv Mater*, 2023, **35**(3): 2208132.

## Progress of Photocatalyst Active Site Modulation and Its Photoreduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2+</sub> Products

LIU Ke-yi, CHEN Qiao-ling, SUN Rong, WANG Jia-ren, ZHENG Yi\*

(School of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Industrial development and human activities have led to an increase in CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere every year, causing a series of ecological and environmental problems. The photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into high value-added chemical substances not only helps to relieve environmental pressure, but also brings additional economic value. However, due to the low multi-electron utilization efficiency and slow C—C coupling kinetics, the photoreduction of CO<sub>2</sub> to polycarbon products faces challenges such as low yields and poor selectivity. Photocatalyst active site modulation can effectively solve these problems. This review summarizes the recent research progress on the design of active sites on the surface of photoreduced CO<sub>2</sub> catalysts, mainly including defective sites, metal sites and doping sites, to provide a new perspective on the design of photoreduced CO<sub>2</sub> catalysts from the perspective of active sites and to inspire the development of efficient photocatalysts.

**Key words:** photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction; active site; C—C coupling; C<sub>2+</sub> product