

文章编号: 1001-3555(2023)06-0614-11

金属纳米簇在 CO₂ 光催化还原中的研究进展

李春霞, 贾美林, 郭少红*, 贾晶春

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010000)

摘要: 以清洁、储量丰富的太阳光作为能量来源, 将二氧化碳 (CO₂) 光催化还原为高附加值的化学产品是缓解当前环境和能源问题的主要方法之一。然而, CO₂ 在常温常压下非常的稳定, 因此需要设计并构筑高效光催化剂来捕捉和转化 CO₂ 以提高光催化 CO₂ 还原的效率。在众多研究的光催化剂中, 金属纳米簇因其具有独特的结构特点、优异的物理和化学性质在光催化 CO₂ 还原领域得到了广泛的应用。接下来对金属纳米簇进行了分类, 将金属纳米簇分为贵金属纳米簇和非贵金属纳米簇。对贵金属纳米簇和非贵金属在光催化 CO₂ 还原的特点和应用做出了简单介绍与总结。

关键词: 金属纳米簇; 光催化; CO₂ 还原

中图分类号: O64.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.009

随着世界人口数量的增加和工业的快速发展, 对化石燃料的需求不断增加, 但化石燃料储量有限, 过度消耗会导致能源危机; 其次, 化石燃料的燃烧会使二氧化碳 (CO₂) 排放量增加, 致使大气中的碳平衡被严重破坏, 进而引起温室效应等环境问题, 给人类的生活和动物的生存造成了严重的影响^[1]。

针对以上两个问题, 在过去的几十年中, 研究者们制定了许多减小大气中 CO₂ 浓度的策略^[2-3]。早在 19 世纪, 研究者们就进行了一些开创性的工作, 例如将 CO₂ 转化为具有高附加值的化学品, 如甲酸 (HCOOH)^[4-7] 和甲烷 (CH₄)^[8-11] 等。但是, 由于常温下的 CO₂ 很稳定, 活性极弱, 因此转化 CO₂ 就需要高效的催化剂。迄今为止, CO₂ 的转化已通过光催化^[12-13]、生物^[14-16] 和电化学^[17-20] 等方法实现。光催化的能量来源于清洁、可再生的太阳能, 反应条件也比较温和, 既节约能源, 又保护环境, 被认为是减排大气中 CO₂ 的一种“一石二鸟”的方法, 发现和研究这类高效光催化剂对能源可持续性发展和碳中和具有重要意义。

1 光催化 CO₂ 还原过程

以半导体催化剂为例, 光催化 CO₂ 还原主要过程有光吸收、电子-空穴分离、CO₂ 吸附、CO₂ 活化和还原以及产物脱附等^[21], 如图 1 所示。其中: (1) 光吸收是指光催化反应体系中半导体催化剂吸收太阳能产生电子和空穴对, 半导体催化剂所吸收的能量

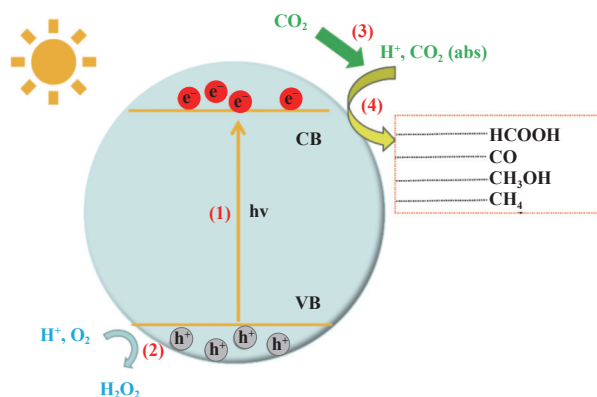


图 1 光催化 CO₂ 还原为 CO 等化学品的示意图

Fig.1 Schematic diagram of photocatalytic reduction of carbon dioxide to CO and other chemicals

收稿日期: 2023-07-27; 修回日期: 2023-09-16.

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (项目编号: 2021BS02019); 内蒙古师范大学科研启动基金 (No. 2020YJRC012); 内蒙古师范大学基本科研业务费专项资金资助 (项目编号: 2022JBXC015); 内蒙古师范大学研究生科研创新基金资助项目 (项目编号: CXJJS22114) (The Natural Science Foundation of Inner Mongolia of China (2021BS02019); Research Foundation for Advanced Talents of Inner Mongolia Normal University (No. 2020YJRC012); Fundamental Research Funds for the Inner Mongolia Normal University(2022JBXC015); Graduate students'research & Innovation fund of Inner Mongolia Normal University(CXJJS22114)).

作者简介: 李春霞 (1999-), 女, 硕士研究生, 主要从事光催化 CO₂ 还原性能的研究. Tel: 15110832734, E-mail: 15110832734@163.com (Li Chun-xia (1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalytic CO₂ reduction performance. Tel: 15110832734, E-mail: 15110832734@163.com).

* 通信联系人, E-mail: 20200043@imnu.edu.cn.

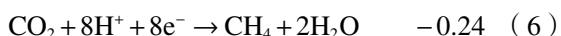
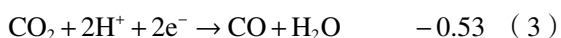
必须大于或等于带隙宽度, 这样才能激发电子从价带跃迁到导带, 并在导带留下相同数量的空穴; (2) 电子-空穴的分离, 光生载流子产生后, 迁移到催化剂表面进行氧化还原反应; (3) CO₂ 吸附是电子从光催化剂转移到 CO₂ 分子的前提条件, 通过对催化材料的改性来增加 CO₂ 吸附性能, 从而提高活化效率; (4) CO₂ 活化和还原. 为使还原反应顺利进行, 在催化反应体系中光催化剂的能带宽度要符合一定条件, 即需要导带电位比表面电子受体电位更负, 价带电位比表面电子供体电位更正, 这对 CO₂ 活化和还原很重要. 最后还原产物的脱附完成整个催化还原过程的最后一步.

表 1 用于 CO₂ 还原反应的标准摩尔焓 ΔH_{298}° 和吉布斯自由能 ΔG_{298}° [26]

Table 1 Standard molar enthalpy (ΔH_{298}°) and the Gibbs free energy (ΔG_{298}°) for the reduction reactions of CO ₂ [26]		
Reaction	$\Delta H_{298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
CO ₂ (g) → CO(g) + 1/2O ₂ (g)	283	257
CO ₂ (g) + H ₂ O(l) → HCOOH(l) + 1/2O ₂ (g)	541	275
CO ₂ (g) + H ₂ O(l) → HCOHO(l) + O ₂ (g)	795.8	520
CO ₂ (g) + H ₂ O(l) → CH ₃ OH(l) + 3/2O ₂ (g)	727.1	703
CO ₂ (g) + H ₂ O(l) → CH ₄ (l) + 2O ₂ (g)	890.9	818

于进行的. 为了促使 CO₂ 还原反应的顺利进行, 需要足够的能量来活化 CO₂ 分子, 而光催化反应中所需要的太阳能具有取之不尽、用之不竭的特点, 将其作为能量来源, 再构筑高效的催化剂, 使得光催化 CO₂ 还原成为一种有前景的研究方向.

CO₂ 还原的标准电势可以从上面的热力学数据得出在 pH 接近中性的条件下以标准电极 (SHE) 作为参考得到的 CO₂ 还原过程的电势 E(V) [27]:



尽管从中可以看出 CO₂ 还原仅需要中等程度的负电势, 但是在实际的光催化反应中往往需要更负的电势, 这通常可以归因于 CO₂ 还原的决速步骤. 研究者发现可以通过选择具有很好可见光吸收区域和适当导带位置的半导体, 以及添加助催化剂来控制表面进行的多种反应途径和还原产物.

2 光催化 CO₂ 还原机理

光催化反应是一种绿色友好的技术, 在催化 CO₂ 还原的过程中利用太阳能把光子的能量转化为有价值的化学能, 例如甲酸 (HCOOH) [4-7]、甲醇 (CH₃OH) [22-25] 和一氧化碳 (CO) [16-19, 22, 25] 等一些还原性产物. 下面从两方面介绍光催化 CO₂ 反应原理:

2.1 光催化 CO₂ 还原的热力学分析

CO₂ 分子是一种非极性线性分子, 常温下 CO₂ 非常稳定, 其键能达到 750 kJ·mol⁻¹, 如表 1 所示, CO₂ 还原反应过程中的焓变大于零, 这说明在通常情况下这些反应都是吸热的, 且在热力学上是不利

2.2 光催化 CO₂ 还原动力学分析

CO₂ 还原是一个多电子的转移过程, 这个还原过程主要包括 C=O 键的断裂以及 C-H 键的形成, 并且主要依赖 3 个主要方面: 光的捕获和激发、电子-空穴对的分离和转移及在催化剂表面与 CO₂ 发生反应. 首先, 催化剂吸收光后被激发产生光生电子-空穴对, 电子-空穴对分别向催化剂表面移动, 其中电子在催化剂表面将 CO₂ 还原为 CO、HCOOH 和 CH₄ 等产物, 同时也会发生副反应, 即把 H⁺ 还原成 H₂; 与此同时, 空穴会被牺牲试剂 (水和三乙醇胺等) 捕获并发生氧化反应, 或者 CO₂ 还原的产物也会利用空穴被重新氧化为 CO₂. 显而易见, 还原产物被氧化是不利于 CO₂ 催化还原的高效进行, 所以在整个动力学过程电子与空穴对的分离和复合是影响 CO₂ 还原的重要条件.

3 金属纳米簇

3.1 金属纳米簇的简介

纳米科学的发展始于 20 世纪 80 年代初, Vert 等 [28] 将尺寸在 1~100 nm 范围内的任何形状的粒子称为纳米粒子. 随后在纳米科学领域出现了“簇”,

“簇”起初被广泛应用于其他领域,它在 1914 年以后才出现在化学领域.在化学领域中,Steigerwald 和 Brus^[29]首次使用“纳米团簇”来描述量子半导体纳米团簇.纳米团簇是一种大的团簇,可以通过周围的保护基团来稳定其结构,随着“纳米团簇”这一概念的发展,它还被用于描述金属粒子和大型金属团簇,因此出现了金属纳米簇.金属纳米簇是由几十个金属原子形成的团簇,直径一般在 2 nm 左右.一个金属簇是由许多紧密排列在一起的金属中心组成,这些金属中心可以由直接的金属键相互作用或通过桥接配体相互作用结合在一起.在过去的几十年中,金属纳米团簇的发展和研究取得了很大进步,关于金属纳米簇的发现和应用也进一步得到完善.

3.2 金属纳米簇的分类

金属纳米簇因其独特的结构和优异的物理化学性质,所以在光催化、热催化和电催化等领域得到了广泛的应用.然而,由于传统的金属纳米粒子具有潜在的不稳定性,因此一般是难以实现组装结构的精准调控,这为深入研究带来了挑战.因金属纳米团簇具有较小的尺寸(< 2 nm),所以可以将其看作超小的金属纳米粒子,从而进行多种金属纳米簇的组装、同种金属组装和异种金属组装等.我们根据其组装成功后的金属纳米团簇进行分类,可以分为贵金属纳米簇和非贵金属纳米簇.

3.2.1 贵金属纳米簇

贵金属纳米团簇(NCs)在纳米科学和纳米技术领域已成为一种新型的功能纳米材料.贵金属包括金、银、铂、钯、钌等 8 种元素,贵金属纳米团簇是一类由几个或几十个甚至更多 Au、Ag 或者 Pt 等贵金属元素原子组合在一起形成的金属核中心,同时由一些有机配体、大的有机分子和金属有机框架等复合形成的团簇.在这个团簇里,无机核中的金属决定了团簇的物理性质,而有机配体壳和大的有机分子材料决定了它们周围的环境和部分结构功能.正是由于这些特殊的性质而被广泛应用于催化领域.

我们以研究较早、发展较快的 Au 纳米团簇为例来阐述贵金属纳米团簇的特点. Au 是具有高度惰性的贵金属元素,过去一直被认为没有催化活性,而在 1987 年首次发现在氧化物载体上负载的金纳米粒子对 CO 氧化表现出较高的催化活性,这一现象引起了人们对金催化材料的极大兴趣,并由此揭开了 Au 纳米的催化之旅.目前,金纳米簇(Au NCs)

是金属纳米团簇中稳定性最好的纳米团簇之一^[4,30],合成已较为成熟,通常是利用 HAuCl₄ 为金属前驱体与生物大分子或有机配体组合形成团簇,尺寸通常介于小分子和金属纳米颗粒之间(~ 2 nm),具有较高的比表面积和丰富的不饱和活性位点.

3.2.2 非贵金属金属纳米簇

由于贵金属在地壳中的丰度极低而且价格昂贵,并且随着各种需求的不断增加,已严重限制了贵金属在工业应用中的大规模使用.研究人员在近几年来一直在寻找更加经济实用的催化剂,其中,价格更为低廉的非贵金属而备受关注.近年来,非贵金属催化剂应用范围也越来越广泛,特别是稀土基纳米簇和过渡金属基纳米簇.

稀土包括钪和钇等 15 种镧系元素,广泛应用于电子器件、高性能合金、可控发光、玻璃陶瓷制造等各个领域.值得注意的是,很大比例的稀土纳米簇被用于催化.稀土纳米簇可以根据它的合成方法、结构和组成等多种方法进行分类,根据组成可分为:单一稀土氧化物催化剂,稀土复合氧化物催化剂和稀土金属催化剂等^[31].如稀土氧化物纳米簇催化剂是利用稀土原子的电子结构中有部分充满的 4f 轨道,很容易获得或失去电子以辅助催化反应中的电荷转移或者与其它金属氧化物结合而表现出优异的催化性能.例如,铈^[32]是稀土中最丰富的元素,CeO₂ 具有丰富的氧空位和不稳定的价态,在 Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间变化,以 CeO₂ 为载体,固定其他金属或金属氧化物,可带来独特的电子相互作用和协同效应,从而有可能催化 CO₂ 加氢以及还原为其它物质的等高附加值反应,所以稀土金属纳米簇是纳米簇材料中的重要组成部分.

过渡金属基纳米簇在性能和合成方面的研究相对贵金属纳米簇而言较少,但是由于其具有独特的电子结构、光学和催化性能、环境友好和资源丰富等特点而被研究者们广泛研究,过渡金属主要有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等金属元素,其中 Cu 基纳米簇作为近几十年发现的新型荧光纳米材料,具有无毒、水溶性较好和在可见光和近红外区有较好的光电吸收特点,被很好的利用在光催化应用领域中,所以我们在介绍光催化 CO₂ 还原过渡金属基纳米簇时主要介绍 Cu 基纳米簇.

4 金属纳米簇光催化 CO₂ 还原

由于金属纳米簇具有独特的结构和优异的光动

力学性能, 因此近年来金属纳米簇不仅在光催化领域引起了广泛的关注, 而且它们在光催化等研究方向中表现出良好的发展前景, 例如光催化有机反应^[33]、光催化有机物降解^[34] 和光催化 CO₂ 还原^[35-40] 等。我们主要总结贵金属纳米簇和非贵金属纳米簇(稀土基纳米簇、铜基纳米簇)在光催化 CO₂ 还原方面的应用。

4.1 贵金属纳米簇在光催化 CO₂ 还原的应用

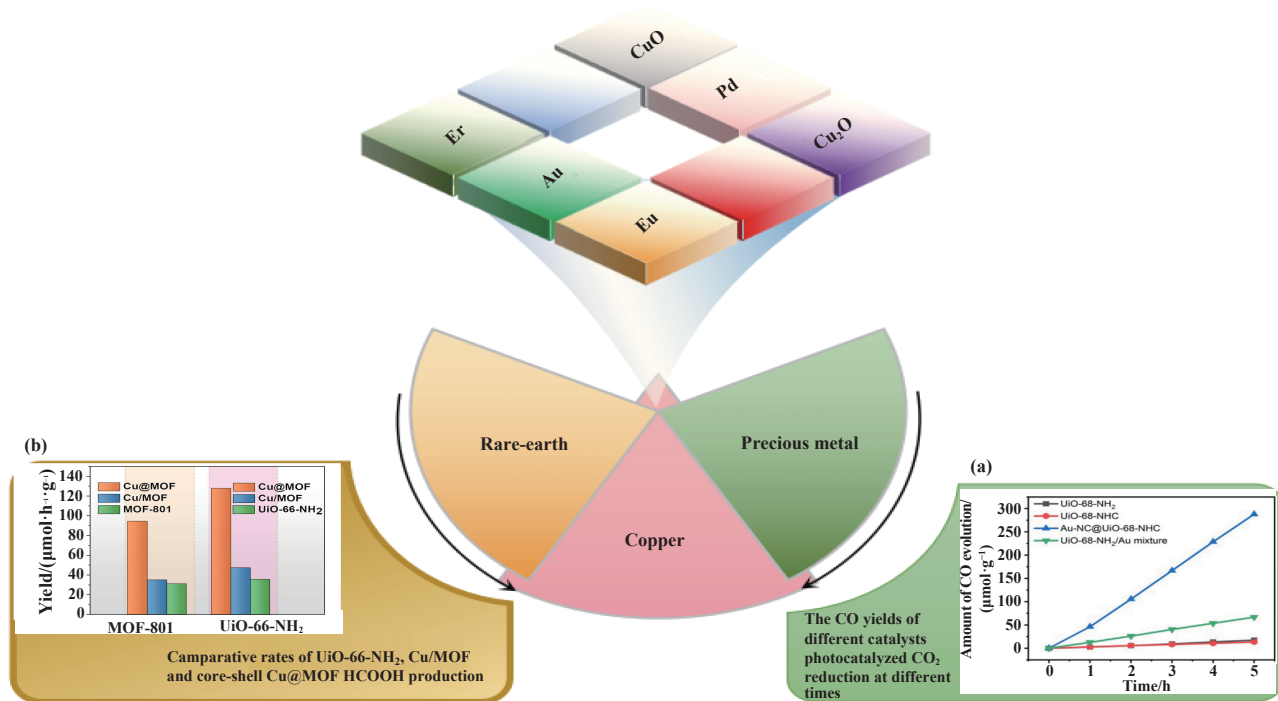
在过去的几十年中, 贵金属因为其本身良好的电子结构而被广泛关注, 为了提高单一贵金属的性能, 将其与其它材料进行复合, 从而产生不同的作用原理, 使得贵金属基复合材料在光催化 CO₂ 还原等领域中得到了更多应用, 我们主要以贵金属与半导体材料和有机配体材料等结合的催化剂为例介绍贵金属纳米簇在光催化 CO₂ 还原中的应用。

最早出现并用于光催化 CO₂ 还原的催化剂是半导体材料, 但由于单一的半导体材料具有对光的吸收能力较弱、带隙宽、量子产率较低(例如二氧化钛、聚合物半导体石墨相氮化碳等)以及电子和空穴的复合速度较快等缺点, 研究者们通过加入贵金属来增大半导体材料对光的吸收能力以及减小电子和空穴的复合。如 TiO₂ 与 Pd 的组合研究中, 基于晶体助催化剂外层原子向无序相转变的表面非晶化策略, 制备了半核壳型助催化剂^[41]。根据研究过程的理论和实验分析, 在异质结构助催化剂中, 晶核因可以与捕光强的半导体电子发生耦合作用, 将光激发电子从半导体转移到非晶壳层中; 同时, 非晶态壳层为 CO₂ 的优先活化和转化提供了有效的活性位点。结果表明光催化性能的增强是由于晶核与非晶态壳层之间的协同作用, Pd 核在整个过程中起到“桥梁”作用, 使电子从 TiO₂ 向非晶态壳层的转移更加平稳。同时, 非晶态 Pd 壳层提供了高度活性和选择性的位点, 在 2022 年, 中国科学院黄惠宁^[42] 成功开发出一种在气-水界面处支撑 Ag 修饰 TiO₂ 纳米颗粒的三相光催化 CO₂ 还原系统。同年, Li 等^[43] 研究者们利用无机半导体 (ZnIn₂S₄) 与分子催化剂 (FeTCPP) 组合, 引入贵金属 Ag 和 Au, 实现高效率光催化 CO₂ 还原。在本研究中, ZnIn₂S₄ 首先通过溶剂热法合成, 然后利用硫空位缺陷还原贵金属前驱体, 将金 (Au) 和银 (Ag) 纳米颗粒沉积在 ZnIn₂S₄, 所得复合材料进一步与分子催化剂结合用于高效光催化 CO₂ 转换。经过实验和理论研究表明: 贵金属 Ag 和 Au 纳米颗粒的引入有利于电荷分离, 最重要的是贵

金属 Ag 纳米粒子的存在是促进无机半导体和分子催化剂之间电荷转移的重要桥梁, 而 Au 纳米粒子则作为反应的活性位点。

石墨烯等碳质材料具有优异的光吸收性能, 然而它在调控带隙和优化电子-空穴分离方面仍然存在诸多挑战, 因此在光催化 CO₂ 还原过程中表现出较低的活性和选择性。武汉大学江浩庆和普渡大学程佳瑞教授等^[44] 利用氮掺杂石墨烯材料与贵金属 (Au、Ag 和 Pt), 结合形成有序排列的氮掺杂石墨烯纳米气泡材料 M-NGNM (M=Au、Ag 和 Pt) 催化剂, 像植物中叶绿素一样模拟自然光下植物叶片的光合作用来将 CO₂ 还原。该催化剂不仅通过石墨烯材料模仿叶片的光学结构来有效吸收和散射太阳光, 同时利用该材料中含有的氮原子与引入不同的贵金属金属配位作为催化位点和精准调控氮掺杂石墨烯的禁带宽度来驱动光催化 CO₂ 还原。经过实验表征证明: Au-NGNM 用于 CO₂ 还原表现出高达 11.14 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 的 CO 产率和 95% 的选择性, 是迄今为止所报道的碳基和金属基催化剂中性能最好的催化剂之一。2022 年黄宇等^[45] 开发出一种聚合物氮化碳 (CN) 负载贵金属单原子 Pt 催化剂, 将其在水蒸气存在的情况下, 将 CO₂ 高选择性的还原为甲烷。在此催化剂中贵金属 Pt 独立分散, 并与 CN 进行配位在特定的位置光生电子, 也可以起到 CO₂ 吸附和活化的作用, 贵金属 Pt 在其中起着不可替代的作用。

金属有机框架 (MOFs), 具有丰富的孔道、较高的比表面积和大量可修饰的位点, 而贵金属具有独特的光电催化活性, 当二者相结合时, 可以形成组成丰富、结构多样和稳定性好以及在催化反应中产生一定的协同作用的催化材料, 并通过改变和调节参与反应表面的催化位点和催化位点周围的环境来提高催化性能。2021 年, Jiang 等^[40] 通过 MOFs 中的配体, 固定和功能化超小金纳米团簇 (Au-NC), 实现了超细和高度分散的 Au-NCs 纳米粒子分布在 UiO-68-NHC 有序阵列中, UiO-68-NHC 和 Au NCs 之间的共价桥使合成材料具有高度的光稳定性和化学稳定性。这项研究里显示, 没有与 MOF 结合的贵金属纳米簇材料催化性能远远低于组合后的 Au@MOF 贵金属纳米簇的催化性能, 如图 2(a) 所示。2018 年崔等^[46] 团队认为 Au-NC 可能存在潜在捕获可见光的特性, 但由于缺乏催化位点, 很难实现太阳能驱动的 CO₂ 还原。因此研究者想到通过有机配体 (L-半胱氨酸) 将其它金属盐离子嫁接到

图 2 金属纳米簇在光催化 CO₂ 还原的应用^[39-40]Fig.2 Application of metal nanoclusters in photocatalytic CO₂ reduction^[39-40]

Au-NCs 上, 这样可以促使二者之间的电子转移. 以上的研究说明贵金属纳米簇可以通过与其它材料的结构功能组装来发挥重要的作用, 进而提高光催化 CO₂ 还原的性能. 对于在光催化 CO₂ 还原的在众多贵金属光催化剂中, 通常是以 Pt、Pd、Au 等作为活性组分. 在光催化 CO₂ 还原中, Pt 应用的比较广泛, 主要是作为助催化剂吸收光将能量传递到光催化剂上 and 促进反应过程中的电荷转移; 与 Pt 相比, Pd 有更优异的水热稳定性, 在一般条件下要比其它贵金属更高的催化活性, 研究最成熟; 而 Au 在刚开始被认为是具有惰性的金属, 在 1994 年发现具有低温氧化性能, 之后, Au 便成为国际上的热门催化剂, 但 Au 的催化剂活性较其它贵金属不稳定. 所以在光催化 CO₂ 还原中, 通常是根据贵金属的特点和反应的条件将贵金属负载到载体上, 得到负载性贵金属催化剂参与反应, 提高催化性能.

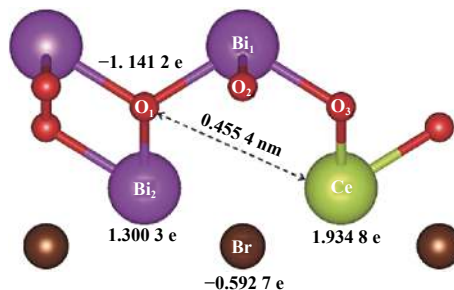
4.2 非贵金属纳米簇在光催化 CO₂ 的应用

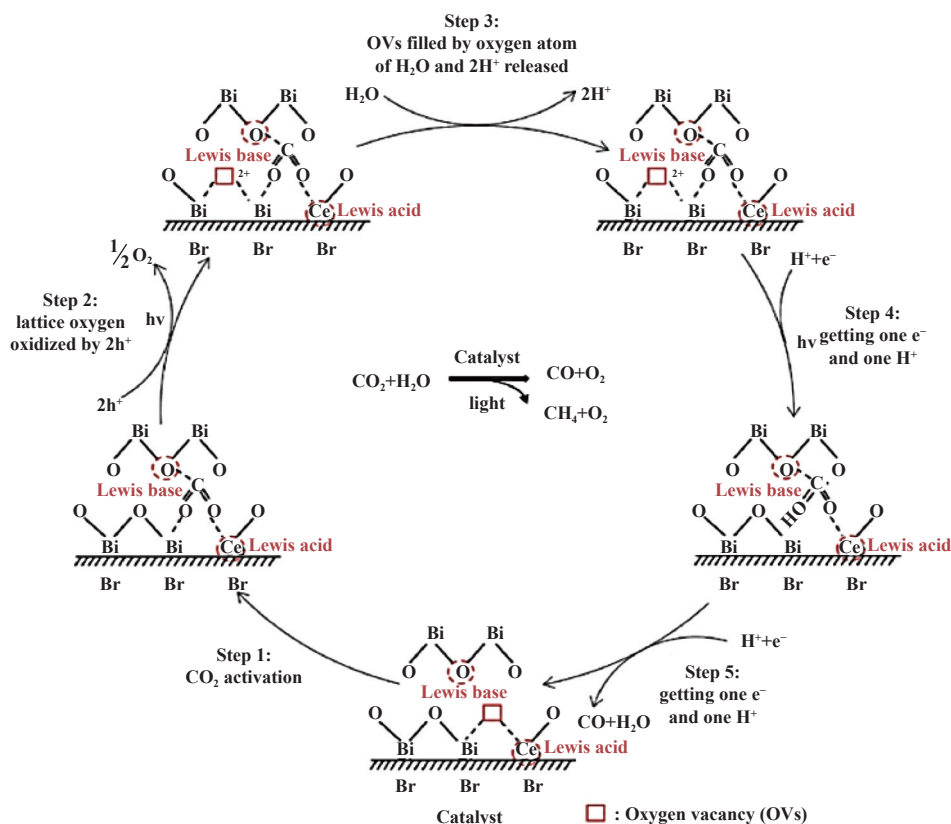
4.2.1 稀土金属纳米簇

稀土元素由于其有部分充满的 4f 轨道, 在光催化反应过程中, 容易接受光生电子, 并和吸附在催化剂表面的反应物进行电子传递, 所以稀土金属可以作为很好的催化剂辅助加快电子的转移^[31]. 2020 年研究报道稀土单铈原子增强光催化 CO₂ 还原性能.

在这项工作中作者采用一种新的 ACC 策略 (atom-confinement and coordination) 实现了稀土单铈 (Er) 的合成和 Er 原子负载在氮化碳纳米管 (Er₁/CN-NT) 上^[47]. 复合催化剂 Er₁/CN-NT 具有可调节原子密度的优势, 这使得稀土金属具有单原子尺度的独特结构特性, 从而赋予了复合催化剂独特的 CO₂ 光催化还原性能. 另一研究在溴氧化铋 (BiOBr) 中发现了受阻路易斯酸碱对 (FLP) 如图 3^[48], 它们是激活和光催化还原 CO₂ 的有效催化位点. 在 BiOBr 引入 Ce⁴⁺ 和氧空位可以优化其的电子态和 FLP 性能. 实验和理论计算表明 Ce⁴⁺ 和 O²⁻ 能形成受阻 Lewis 酸碱对, 捕获、激发并将 CO₂ 还原为 CO, 产率高达 50.9 μL·h⁻¹, 是原始 BiOBr 的 9.8 倍.

如图 4 所示, 具有表面氧空位的 Ce 取代

图 3 受阻路易斯酸碱对^[48]Fig.3 Blocked Lewis acid-base pairs^[48]

图4 Ce-BiOBr 的光催化机制^[48]Fig.4 Photocatalytic mechanism of Ce-BiOBr^[48]

BiOBr 对 CO₂ 还原表现出 FLP 催化行为. 氧空位 (OVs) 的表面结合缺陷是形成表面孤立 Lewis 酸性和碱性位点, 产生 Ce⁴⁺-O²⁻ 表面 FLP 对和增强其 CO₂ 活化能力的关键. 在整个催化过程中引入 Ce⁴⁺ 和氧空位可以优化 BiOBr 的电子状态和 FLP 性能, 这比原始的催化剂性能提高了 9.8 倍, 表明稀土元素的掺入对催化活性有很大的影响.

另一方面, 稀土元素可以通过与其它材料结合形成一种新型的材料, 从而具有特殊的结构和优异的催化性能. 近年来, 稀土金属有机骨架 (RE-MOFs), 作为一种新型 MOFs, 因其丰富的配位行为、可调节的通道和稳定的框架而受到越来越多的关注. 在 RE-MOFs 中, 配体到金属的电荷转移 (LMCT) 有助于电子和空穴的分离, 减少电子-空穴复合, 表现出非常强的吸收太阳光的能力, 从而在光催化中也表现出优异的催化活性, 在 CO₂ 还原等方面有很大的应用前景. 2018 年, 厦门大学课题组在稀土基金属有机框架材料光催化还原 CO₂ 的研究中取得了重要进展^[49], 在此研究中巧妙的将有催化活性的稀土簇化合物与光敏剂复合在一起, 形成了 Eu-Ru(phen)₃-MOF 催化剂这种催化剂的光生电子从

Ru 光中心转移到 Eu 的双核催化位点上, 经过一个双电子的过程实现了高效的光催化 CO₂ 还原性能, 产物为甲酸, 催化机理如图 5 所示.

在可见光照射下, 配体 [Ru^{II}(phen)₃] 被激发成 3 价激发态 {[Ru^{II}(phen)₃]}*, 它可以通过多步弛豫将一个电子转移到 [Eu^{III}-H₂O-Eu^{III}] 单元上面, 并生成 [Ru^{III}(phen)₃], 而 [Eu^{III}-H₂O-Eu^{III}] 单元从两个相邻的 [Ru^{II}] 分别接收了两个电子, 给了 [Eu^{II}-H₂O-Eu^{II}] 双核位点, 从而催化位点可以在双电子过程中选择性地将 CO₂ 还原为 HCOOH, 最后, [Ru^{III}(phen)₃] 可以通过牺牲试剂三乙醇胺 (TEOA) 还原为 [Ru^{II}(phen)₃] 完成催化循环. 这项研究展示了基于 {Eu(III)}₂ 团簇和 Ru(phen)₃ 衍生配体的光敏稀土基 MOF, 具有可见光驱动 CO₂ 还原的高催化活性.

综上所述的两个例子, 由于稀土的特殊电子结构和性质, 可以作为单原子或者掺杂到其它催化剂中, 提高光催化 CO₂ 还原的效率.

4.2.2 Cu 基纳米簇

铜是一种价格低廉、具有多种氧化态的元素, 意味着在材料开发方面可以形成金属纳米颗粒和不同价态的氧化物, 据报道, 与其他典型的光催化剂相

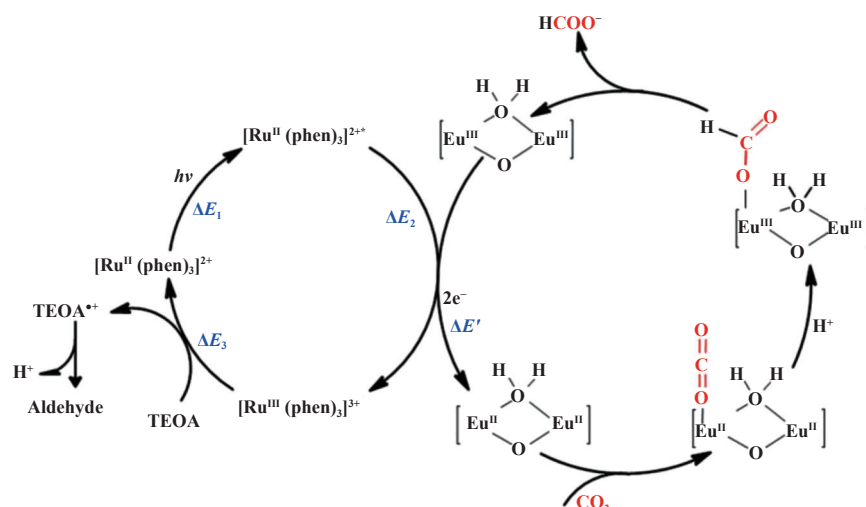


图 5 提出了光催化 CO_2 还原生成 HCOOH 的催化机理^[49]

Fig.5 Presents the catalytic mechanism of photocatalytic CO_2 reduction to HCOOH ^[49]

比,铜基催化剂具有更小的能带值和更高的导带值,从而导致光催化产物复杂,这里将重点介绍光催化 CO_2 还原为 C1 产物.铜纳米团簇(Cu NCs)非常脆弱,因为它们的尺寸非常小,表面能非常高,Cu NCs 的聚集通常是不可避免的.目前 Cu-NCs 研究的重点主要是通过 Cu 及其氧化物与其它材料结合发生相互作用,进而提高催化性能.下面从 Cu、CuO、 Cu_2O 来介绍 Cu 基纳米簇催化剂在光催化 CO_2 还原方面的应用^[21].

2020 年, Wang 等^[50] 采用光诱导法在 UiO-66- NH_2 载体上形成了 Cu 单原子 (Cu SAs/UiO-66- NH_2), 促进了光催化还原 CO_2 产生液体燃料. 理论计算表明, 铜原子的引入使 HOMO 轨道和 LUMO 轨道下降, 不仅降低了能带间能量, 而且有利于 CO_2 向 CHO^* 中间体转化, 从而提高甲醇和乙醇的选择性. 2022 年, 研究发现, 室温下将超细小的 Cu 纳米在没有发生 Cu NC 聚集的前提下通过封装在 Zr-MOF 中形成了核壳结构, 这种复合型核壳结构的催化效率明显高于简单的将 Cu-NC 穿插在 MOF 孔道中的催化效率, Cu^{I} 作为反应活性位点能有效地促进 CO_2 光催化还原^[39]. 可以明显看出, 单纯的 MOF 材料将 CO_2 还原为 HCOOH 的生成量远小于含 Cu 的催化剂, 而且目标催化剂的催化效率比简单的穿插 MOF 孔道的效率要高很多, 进一步说明 Cu NC 与其它材料不同的作用方式, 也能够影响光催化 CO_2 还原的效率.

在早期的研究中人们发现, CuO 纳米材料可以有效地吸收可见光并产生光生电子和空穴. 但是它

的缺点是 CuO 的带隙较窄, 导致电子与空穴的快速重组使其无法具有高效的光催化反应效率, 研究者们通过引入高导电性材料来加速光生电子的转移, 减少光生载流子的重组. 在 2017 年, 张等^[51] 制备了还原氧化石墨烯 (rGO) 与 CuO/ Cu_2O 纳米线复合催化剂, 他们发现 CuO 和石墨烯的 LUMO 导带位置接近, 石墨烯的高导电性使 CuO/ Cu_2O 纳米线的电子很容易转移到 rGO 纳米片上. 如图 6 所示, CuO/ Cu_2O NWAs@rGO 样品比原来 CuO/ Cu_2O 纳米线样品在模拟太阳光下的光催化还原 CO_2 的活性更高, 表明 CuO 与其他半导体的复合可以形成异质结构, 可以有效抑制光生电子空穴的复合, 提高催化产率.

纯氧化亚铜是一种半导体材料, 材料的结构和形态会影响材料的电子结构. 在 2022 年, He 和他的同事制备了 Cu@ Cu_2O 纳米颗粒嵌入三维蜂窝状氮掺杂石墨碳 (N-GCs) 的核壳催化剂材料, 其中三维蜂窝状 N-GC 结构不仅可以作为核壳 Cu@ Cu_2O 的优良载体还能提供充足的活性位点和快速的电子传输通道^[52]. 如图 7(a) 所示, 复合材料形成前, N-GC、Cu 和 Cu_2O 分别为 3.48、4.65 和 5.66 eV, 当 Cu、 Cu_2O 和 N-GC 复合形成 Cu@ Cu_2O / N-GC 催化剂, 靠近费米能级 N-GC 的电子会转移到 Cu_2O 上, 直到整个催化剂形成平衡费米能级. 如图 7(b) 所示, 具有交错带结构的 Cu_2O 和 N-GC 两种半导体可以形成 S 型异质结, N-GC 的 CB 边和 VB 边都高于 Cu_2O 和 Cu. 在可见光照射下, N-GC 和 Cu_2O 均产生光生电子和空穴, Cu_2O CB 中的激发电子可以转

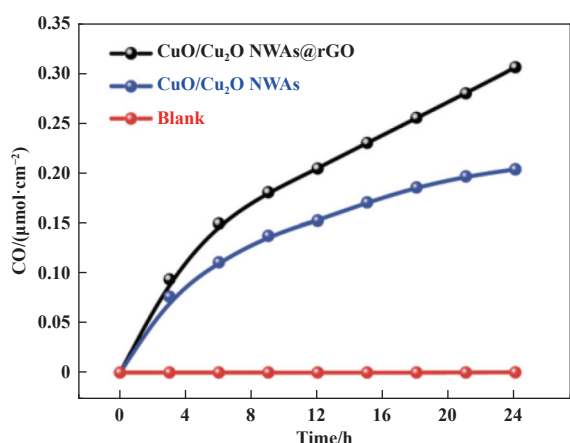


图 6 CuO/Cu₂O NWAs 和 CuO/Cu₂O NWAs@rGO 光催化产 CO 的研究^[51]

Fig.6 Study on CO production by photocatalysis of CuO/Cu₂O NWAs and CuO/Cu₂O NWAs@rGO^[51]

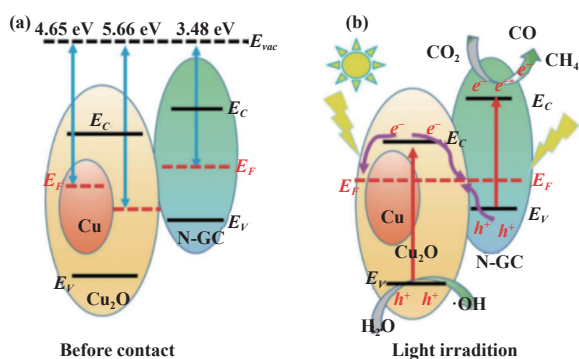


图 7 (a) Cu、Cu₂O 和 N-GC 接触前的功函数;

(b) Cu@Cu₂O/N-GC 可能的光催化机理^[52]

Fig.7 (a) Work functions of Cu, Cu₂O and N-GC before coming into contact; (b) possible photocatalytic mechanism of Cu@Cu₂O/N-GC composites under visible light irradiation^[52].

移到 N-GC 的费米能级与 N-GC 的 VB 上的光生空穴重新结合, 因此 N-GC 的 CB 上的光生电子比纯 N-GC 的电子寿命更长. 因此, Cu@Cu₂O/N-GC 异质结中可以提高电子空穴对的转移和分离效率, 显著地抑制了它们的复合, 从而提高了光催化性能.

由此可见, 虽然不同的金属纳米簇在光催化 CO₂ 还原过程中的特点不同, 需要根据所解决的不同问题选用不同的金属纳米簇来作为催化剂 (如表 2 所示), 但是金属纳米簇用于光催化 CO₂ 还原的过程中的作用方式是相同的. 金属纳米簇主要是通过以下几种方式来提高光催化 CO₂ 还原的催化效率. 首先, 金属纳米簇可以作为半导体 (主催化剂) 光催化剂的助催化剂, 有助于改善半导体的光吸收, 调控界面光生载流子分离迁移动力学, 同时也会在反应过程中提供丰富的表面活性位点, 提高光催化 CO₂ 还原的效率; 其次, 因为金属纳米簇中的不同金属的加入可以调节带隙的宽窄, 所以可以利用不同金属纳米簇的金属与其它材料的结合形成异质结而产生能带差异, 从而促进光催化中光生电子和空穴的分离, 提高催化效率. 最后, 金属纳米团簇还可以通过表面等离子共振直接作为光催化剂, 与传统的直接将金属纳米团簇直接分散在半导体结构相比较, 金属纳米团簇可以通过所选的金属离子的电子结构特点、与半导体结合的排列方式的不同和对金属纳米团簇尺寸大小和形貌的调整, 都可以产生表面等离子共振耦合效应可以使周围电磁场效应显著增强, 大大提高在光催化反应中光生电荷的生成效率和寿命. 因此, 在以后的科学研究中, 我们可以根据选取不同金属纳米簇和不同的作用方式构建多类型

表 2 金属纳米簇在光催化 CO₂ 还原中的应用特点

Table 2 Application characteristics of metal nanoclusters in photocatalytic CO₂ reduction

Noble metal nanoclusters	Non-noble metal nanoclusters	
	Rare earth metal based nanocluster	Cu based nanoclusters
1. Easy to absorb CO ₂ .	1. Based on the soft and hard acid-base theory, rare earth oxides exhibit certain basicity, which can promote the adsorption of acidic oxides CO ₂ .	1. Cu exists in many forms, which can produce a variety of reduction products and improve product selectivity.
2. Precious metals and other catalytic materials (such as inorganic semiconductors and organic matter, etc.) are easy to combine, which can adjust the charge transfer process between the interface to improve the adsorption site and local electron density of the catalytic surface.	2. The special electronic structure of rare earth (such as Ce) is conducive to the formation of oxygen vacancy and can be used as the adsorption and activation site of CO ₂ .	2. Common metal catalysts, with low cost and rich resources.
3. The addition of different precious metals adjusts the band gap width of the catalyst to improve the efficiency of photocatalytic CO ₂ reduction.	3. Large absorption capacity for visible light can effectively use sunlight.	
	4. Storage is richer than precious metals	

的金属纳米簇用来提高光催化 CO₂ 还原的效率。

5 总结与展望

我们对金属纳米簇的分类和在光催化 CO₂ 还原中的应用进行了总结。这里的金属纳米簇从金属核性质分为贵金属纳米簇和非贵金属纳米簇,其中在非贵金属纳米簇中又重点介绍了稀土基纳米簇和铜基纳米簇。结合近几年的研究成果,我们发现贵金属纳米簇、稀土基纳米簇和铜基纳米簇是很有前景的 CO₂ 光催化剂,但是现阶段这些纳米簇材料的催化性能有待进一步提高。未来,通过调节纳米团簇尺寸的大小、探索新的纳米团簇合成方法以及制备新型的复合纳米簇催化剂等方式,有望研发出具有更高活性和优异选择性的新型催化剂,为解决环境问题和能源问题提供新思路。挑战与机遇并存,随着科技的发展,我们相信将 CO₂ 转化为高附加值的化学品,共建美丽地球家园的最终目标必将实现。

参考文献:

- [1] Byrne B, Baker D F, Basu S, *et al.* National CO₂ budgets (2015–2020) inferred from atmospheric CO₂ observations in support of the global stocktake[J]. *Earth Syst Sci Data*, 2023, **15**: 963–1004.
- [2] a. Morikawa T, Sato S, Sekizawa K, *et al.* Solar-driven CO₂ reduction using asemiconductor/molecule hybrid photosystem: from photocatalysts to a monolithic artificial leaf[J]. *Acc Chem Res*, 2022, **55**: 933–943.
b. Liu Zhen(刘 振), Wu Yu-long(吴玉龙), Nie Ying-fang(聂迎芳), *et al.* Advances in the synthesis of CO₂-Based polycarbonate catalyzed by zinc glutarate(戊二酸锌体系催化合成二氧化碳基聚碳酸酯研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 498–511.
c. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江治), *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ 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] a. Li Z, Mao C, Pei Q, *et al.* Engineered disorder in CO₂ photocatalysis [J]. *Nat Commun*, 2022, **13**: 7205.
b. 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 CO₂ 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.
- c. Song Shao-jia(宋少佳), Zhang Xuan(张 璇), Chen Yi-shuang(陈怡爽), *et al.* Structural-activity relationship of Indium-based catalysts for CO₂ oxidative propane dehydrogenation (In 基二氧化碳氧化丙烷脱氢催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 338–346.
- [4] Chai O J H, Liu Z, Chen T, *et al.* Engineering ultra-small metal nanoclusters for photocatalytic and electrocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**: 20437–20448.
- [5] Hu W, Li J, Ma L, *et al.* Electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH over copper catalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**: 57462–57469.
- [6] Nakajima T, Tamaki Y, Ueno K, *et al.* Photocatalytic reduction of low concentration of CO₂[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**: 13818–13821.
- [7] Wang P, Ba X, Zhang X, *et al.* Direct Z-scheme heterojunction of PCN-222/CsPbBr₃ for boosting photocatalytic CO₂ reduction to HCOOH[J]. *Chem Eng J*, 2023, **457**: 141248.
- [8] Han L, Song S, Liu M, *et al.* Stable and efficient single-atom Zn Catalyst for CO₂ reduction to CH₄[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**: 12563–12567.
- [9] Keller M, Sharma A. Reverse boudouard reforming produces CO directly suitable for the production of methanol from CO₂ and CH₄[J]. *Chem Eng J*, 2022, **431**: 134127.
- [10] Li M, Sun Z, Hu Y H. Catalysts for CO₂ reforming of CH₄: A review[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**: 12495–12520.
- [11] Shirley H, Su X, Sanjanwala H, *et al.* Durable solar-powered systems with Ni-catalysts for conversion of CO₂ or CO to CH₄[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**: 6617–6622.
- [12] Jiao X, Zheng K, Hu Z, *et al.* Broad-spectral-response photocatalysts for CO₂ reduction[J]. *ACS Cent Sci*, 2020, **6**: 653–660.
- [13] Tian Y, Wang R, Deng S, *et al.* Coupling direct atmospheric CO₂ capture with photocatalytic CO₂ reduction for highly efficient C₂H₆ production[J]. *Nano Lett*, 2023, **23**: 10914–10921.
- [14] Ersan S, Park J O. Light-independent biological conversion of CO₂[J]. *Joule*, 2020, **4**: 2047–2051.
- [15] Jin T, Wang Y, Yao S, *et al.* Bioconversion of carbon dioxide to succinate by *Citrobacter*[J]. *Chem Eng J*, 2023, **452**: 139668.
- [16] Zabranska J, Pokorna D. Bioconversion of carbon diox-

- ide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens[J]. *Biotechnol Adv*, 2018, **36**: 707–720.
- [17] Cao X, Tan D, Wulan B, *et al.* In situ characterization for boosting electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Small Methods*, 2021, **5**(10): 2100700.
- [18] Ding P, Zhao H, Li T, *et al.* Metal-based electrocatalytic conversion of CO₂ to formic acid/formate[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**: 21947–21960.
- [19] Stucki M, Loepe M, Stark W J. Porous polymer membranes by hard templating - a review[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, **20**(1): 1700611.
- [20] Yoon Suk Lee L, Wong K Y. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Chem*, 2017, **3**: 717–718.
- [21] Wang W, Wang L, Su W. Photocatalytic CO₂ reduction over copper-based materials: a review[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **61**: 102056.
- [22] Adekoya D, Tahir M, Amin N A S. Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2019, **116**: 109389.
- [23] Bhosale S S, Kharade A K, Jokar E, *et al.* Mechanism of Photocatalytic CO₂ reduction by bismuth-based perovskite nanocrystals at the gas-solid interface[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**: 20434–20442.
- [24] Kumar P, Mungse H P, Cordier S, *et al.* Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol[J]. *Carbon*, 2015, **94**: 91–100.
- [25] Li D, Kassymova M, Cai X, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, **412**: 213262.
- [26] Ran J, Jaroniec M, Qiao S Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: Achievements, challenges and opportunities[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(7): 1704649.
- [27] White J L, Baruch M F, Pander J E, *et al.* Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: Photocatalysts and photoelectrodes[J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(23): 12888–12935.
- [28] Park H, Shin D J, Yu J. Categorization of quantum dots, clusters, nanoclusters and nanodots[J]. *J Chem Educ*, 2021, **98**: 703–709.
- [29] Ishida T, Murayama T, Taketoshi A. Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**: 464–525.
- [30] Yang T H, Ahn J, Shi S *et al.* Noble-metal nanoframes and their catalytic applications[J]. *Chem Rev*, 2021, **121**: 796–833.
- [31] Sun X, Yuan K, Zhang Y. Advances and prospects of rare earth metal-organic frameworks in catalytic applications[J]. *J Rare Earth*, 2020, **18**: 801–818.
- [32] Wu X P, Gagliardi L, Truhlar D G. Cerium metal-organic framework for photocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**: 7904–7912.
- [33] Awfa D, Ateia M, Fujii M. Photocatalytic degradation of organic micropollutants: Inhibition mechanisms by different fractions of natural organic matter[J]. *Water Res*, 2020, **174**: 115643.
- [34] Dai Z, She X, Wang C, *et al.* Thermodynamic analysis on the performance of barocaloric refrigeration systems using neopentyl glycol as the refrigerant[J]. *J Therm Sci*, 2023, **32**: 1063–1073.
- [35] Qi X, Zhong M, Chen C, *et al.* Single metal-organic cage decorated with an Ir(III) complex for CO₂ photoreduction[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**: 7241–7248.
- [36] Zhou M, Wang Z, Mei Z, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction using La-Ni bimetallic sites within a covalent organic framework[J]. *Nat Comm*, 2023, **14**: 2473.
- [37] Huang A, Wan L, Caro J, *et al.* Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66-NH₂ with high CO₂ adsorption capacity[J]. *Mater Res Bull*, 2018, **98**: 308–313.
- [38] Singh S, Punia R, Pant K. K, *et al.* Effect of work-function and morphology of heterostructure components on CO₂ reduction photo-catalytic activity of MoS₂-Cu₂O heterostructure[J]. *Chem Eng J*, 2022, **433**: 132709.
- [39] Dai S, Kajiwar T, Ikeda M, *et al.* Ultrasmall copper nanoclusters in zirconium metal-organic frameworks for the photoreduction of CO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(43): e202211848.
- [40] Jiang Y, Yu Y, Zhang X, *et al.* N-heterocyclic carbene-stabilized ultrasmall gold nanoclusters in a metal-organic framework for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**: 17388–17393.
- [41] Hussain M H, Abu Bakar N F, Mustapa A N. Synthesis of various size gold nanoparticles by chemical reduction method with different solvent polarity[J]. *Nano-scale Res Lett*, 2020, **15**: 140.
- [42] Huang H, Shi R, Li Z, *et al.* Triphase photocatalytic CO₂ reduction over silver - decorated titanium oxide at a gas–water boundary[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(17): e202200802.
- [43] Li P, Jia X, Zhang J, *et al.* The roles of gold and silver

- nanoparticles on ZnIn₂S₄/silver (gold)/tetra (4-carboxy-phenyl) porphyrin iron(III) chloride hybrids in carbon dioxide photoreduction[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, **628**: 831–839.
- [44] Guo S, Song C, Liu F, *et al.* Bionic optical leaf for photoreduction of CO₂ from noble metal atom mediated graphene nanobubble arrays[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**: 1909–1918.
- [45] Shi X, Huang Y, Bo Y, *et al.* Highly selective photocatalytic CO₂ methanation with water vapor on single-atom platinum-decorated defective carbon nitride[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(27): e202203063.
- [46] Cui X, Wang J, Liu B, *et al.* Turning Au nanoclusters catalytically active for visible-light-driven CO₂ reduction through bridging ligands[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**: 16514–16520.
- [47] Ji S, Qu Y, Wang T, *et al.* Rare-earth single erbium atoms for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**: 10651–10657.
- [48] Wang Q, Miao Z, Zhang Y, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O mediated by Ce-tailored bismuth oxybromide surface frustrated lewis pairs[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(7): 4016–4025.
- [49] Yan Z H, Du M H, Liu J, *et al.* Photo-generated dinuclear Eu(II)₂ active sites for selective CO₂ reduction in a photosensitizing metal-organic framework[J]. *Nat Commun*, 2018, **19**: 3353.
- [50] Wang G, He C T, Huang R, *et al.* Photoinduction of Cu single atoms decorated on UiO-66-NH₂ for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to liquid fuels[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**: 19339–19345.
- [51] Zhang Q, Huang L, Kang S, *et al.* CuO/Cu₂O nanowire arrays grafted by reduced graphene oxide: Synthesis, characterization and application in photocatalytic reduction of CO₂[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**: 43642–43647.
- [52] He L, Zhang W, Zhao K, *et al.* Core-shell Cu@Cu₂O nanoparticles embedded in 3D honeycomb-like N-doped graphitic carbon for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2022, **10**: 4758–4769.

Research Progress of Carbon Dioxide Photoreduction Based on the Catalyst of Metal Nanoclusters

LI Chun-xia, JIA Mei-lin, GUO Shao-hong^{*}, JIA Jing-chun

(College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010000, China)

Abstract: The massive burning of fossil fuels not only causes an energy crisis, but also emits carbon dioxide (CO₂) that warms the climate. Using clean and abundant sunlight as an energy source, photocatalytic reduction of CO₂ into high value-added chemical products is one of the main ways to alleviate current environmental and energy problems. However, CO₂ is very stable at room temperature and pressure, so it is necessary to design and build efficient photocatalysts to capture and transform CO₂ to achieve the purpose of efficient photocatalytic CO₂ reduction. Among the photocatalysts studied, metal nanoclusters have been widely used in the field of photocatalytic CO₂ reduction because of their unique structural characteristics and excellent physical and chemical properties. Based on this, we first classify metal nanoclusters into noble metal nanoclusters and non-precious metal nanoclusters. Then, the research progress of noble metal and non-noble metal nanoclusters in photocatalytic CO₂ reduction was summarized. This paper summarizes the research progress in this field in a timely and comprehensive manner and provides new ideas for future research.

Key words: metal nanoclusters; photocatalysis; CO₂ reduction