

基于超薄纳米结构的光催化二氧化碳选择性转化

高 娃¹, 熊宇杰², 吴聪萍^{1,3,4}, 周 勇^{1,3}, 邹志刚^{1,3,4}

(1. 南京大学 物理学院, 南京 210093; 2. 中国科学技术大学 化学与材料科学学院, 合肥 230026; 3. 昆山创新研究院, 昆山 215300; 4. 江苏延长桑莱特新能源有限公司, 昆山 215300)

摘 要: 21 世纪以来, 能源短缺和环境污染一直是人类面临的重大挑战。光催化二氧化碳(CO₂)还原, 通过半导体捕获光能, 获得碳氢化合物太阳能燃料是解决能源危机并推动碳循环的有前景的策略之一。然而, 活性低、产物选择性差又极大地限制了这一技术的实际应用。因此, 调控产物选择性并提高光催化效率、加深对 CO₂ 还原反应机理的理解具有重要意义。近年来, 超薄材料以其较高的比表面积, 丰富的不饱和配位的表面原子, 较短的电荷从内部到表面的迁移路径, 以及可裁剪的能带结构受到了广泛关注, 并在光催化 CO₂ 还原领域取得了可喜的成果。本文在总结光催化 CO₂ 还原反应机理的基础上, 介绍了通过构建异质结构、设计 Z 型系统、引入助催化剂以及缺陷工程等策略促进超薄纳米结构电子空穴分离和调控其电荷迁移路径的研究成果, 并指出了提高光催化 CO₂ 还原效率和优化产物选择性的发展前景与挑战。

关 键 词: 光催化 CO₂ 还原; 超薄异质结构; 助催化剂; 反应机理; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Recent Progress on Photocatalytic CO₂ Reduction with Ultrathin Nanostructures

GAO Wa¹, XIONG Yujie², WU Congping^{1,3,4}, ZHOU Yong^{1,3}, ZOU Zhigang^{1,3,4}

(1. School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Kunshan Institute of Innovation, Kunshan 215300, China; 4. Jiangsu Yanchang Sunlaite Group, Kunshan 215300, China)

Abstract: Since the beginning of the 21st century, energy shortage and environmental pollution have been the major challenges faced by human beings. Photocatalytic carbon dioxide (CO₂) reduction is one of the promising strategies to solve the energy crisis and promote the carbon cycle, in which semiconductor captures solar energy to obtain hydrocarbon fuel. However, the low activity and poor selectivity of the products greatly limit the practical application of this technology. Thus, it is of great significance to regulate product selectivity, improve photocatalytic efficiency, and deeply understand the mechanism of CO₂ reduction reaction. In recent years, ultrathin materials have attracted extensive attention from researchers due to their high specific surface area, abundant unsaturated coordination surface

收稿日期: 2021-06-10; 收到修改稿日期: 2021-07-30; 网络出版日期: 2021-07-30

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2018YFE0208500); 国家自然科学基金(51972164, 21972065, 21773114); 先进能源科学与技术广东省实验室佛山仙湖实验项目(XHD2020-002); 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心开放课题(KF2020006)

National Key Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2018YFE0208500); National Natural Science Foundation of China (51972164, 21972065, 21773114); Foshan Xianhu Experiment Project of Guangdong Laboratory of Advanced Energy Science and Technology (XHD2020-002); Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale (KF2020006)

作者简介: 高 娃(1994-), 女, 博士研究生. E-mail: dz1622007@smail.nju.edu.cn

GAO Wa (1994-), female, PhD candidate. E-mail: dz1622007@smail.nju.edu.cn

通信作者: 周 勇, 教授. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn; 吴聪萍, 高级工程师. E-mail: cpwu@nju.edu.cn

ZHOU Yong, professor. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn; WU Congping, senior engineer. E-mail: cpwu@nju.edu.cn

atoms, shortened charge migration path from inside to surface, and tailorable energy band structure, and have achieved promising results in the field of photocatalytic CO₂ reduction. In this paper, the reaction mechanism of photocatalytic CO₂ reduction is firstly summarized. Next, the research results of promoting electron hole separation and regulating charge transport path of ultrathin nanostructures by constructing heterostructures, designing Z-scheme systems, introducing cocatalysts, and defect engineering are introduced. Finally, the prospect and challenge of improving the efficiency of photocatalytic CO₂ reduction and optimizing the product selectivity are pointed out.

Key words: photocatalytic CO₂ reduction; ultrathin heterostructures; cocatalysts; reaction mechanism; review

随着工业革命的快速发展, 过度开采与使用煤炭石油等化石燃料使子孙后代面临着能源危机。同时, 过度依赖化石燃料将带来环境污染和温室效应等问题。探索稳定控制大气中 CO₂ 总量的方案并积极应对能源危机, 成为各国政府和科学家们的重大研究课题^[1-9]。太阳能是一种清洁的可再生能源, 实现太阳能的捕获与转化是解决能源危机的有效方法之一。光催化 CO₂ 还原技术模拟了自然界的光合作用, 通过半导体捕获光能将 CO₂ 和水转化为碳氢燃料可实现能源与环境的共赢。自 Inoue 等^[4]报道的开创性工作以来, 光催化 CO₂ 还原技术得到了广泛研究。这一技术具有以下优点: (1)可以在相对温和(室温和大气压)的条件下发生; (2)以大量废弃的 CO₂ 为碳源, 利用取之不尽、用之不竭的清洁太阳能推动反应的进行; (3)光还原 CO₂ 可直接生成 CH₄、CH₃OH、C₂H₆ 等短链烃燃料, 缓解日益紧张的能源危机。光催化将 CO₂ 与 H₂O 还原成碳氢化合物燃料, 是实现碳的循环利用和开发清洁能源的一项“梦幻”工程^[5-6,10-12]。

光催化 CO₂ 还原反应主要涉及三个反应过程: 光激发产生电子空穴; 电子空穴分离并迁移到催化剂表面; 电荷在相应的活性位点触发界面氧化还原反应。CO₂ 作为碳的最高氧化态, 可以通过获得不同数量的电子和质子还原成多种产物, 如 CO、CH₃OH 和 CH₄ 等^[13-15]。除这些 C₁ 产物外, 在光催化 CO₂ 还原反应中还可以检测到 C-C 偶联反应产生的一些 C₂ 产物(如 C₂H₄ 和 C₂H₆)^[16-17]。

超薄纳米结构的光催化剂(如超薄纳米片、纳米管、纳米线)以其独特的结构特征, 在 CO₂ 光还原领域具有巨大的优势^[18-33]。具体来说, 当块体材料的厚度减小到原子级超薄状态时, 催化剂的比表面积可以大幅度增加, 有利于 CO₂ 吸附, 并产生较强的量子限制效应和表面效应。通过调整厚度, 可以调控半导体的能带结构。一般来说, 由于量子限制效应, 带隙会随着导带的上移和价带的下移而增大。此外, 超薄结构有利于电子空穴快速地迁移到表面, 减少电子空穴的体相复合。与此同时, 大量带有悬

挂键的表面原子不仅可以与 CO₂ 分子产生较强的相互作用, 而且有利于表面缺陷形成, 进而进行高效的 CO₂ 活化与转化。基于上述特点, 超薄纳米结构光催化剂显示出光还原 CO₂ 的巨大潜力。

本文首先介绍了 CO₂ 光还原反应的基本原理, 然后对基于超薄光催化 CO₂ 还原材料的研究成果和进展进行简要综述。最后, 对该领域未来的发展机遇与挑战进行论述。

1 光催化 CO₂ 还原的基本原理

CO₂ 是一种线性分子, 键能为 750 kJ·mol⁻¹ (C=O), 它也是一种热力学稳定的碳化合物^[1]。与水分解的吉布斯自由能变化($\Delta G=237.2$ kJ·mol⁻¹)相比, 将 CO₂ 和 H₂O 转化为碳氢燃料需要更大 ΔG , 这使得 CO₂ 的还原过程更具挑战性。例如, CO₂ 还原生成 CH₃OH 和 CH₄ 的 ΔG 分别为 702.2 和 818.3 kJ·mol⁻¹^[6,8]。

光催化 CO₂ 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。催化剂表面对 CO₂ 的吸附是触发反应的第一步。总的来说, CO₂ 在光催化剂表面的吸附结构主要有三种^[4], 如图 1 所示, 包括氧配位、碳配位和混合配位。更具体地说, 氧配位表现为 CO₂ 分子通过 O 原子在催

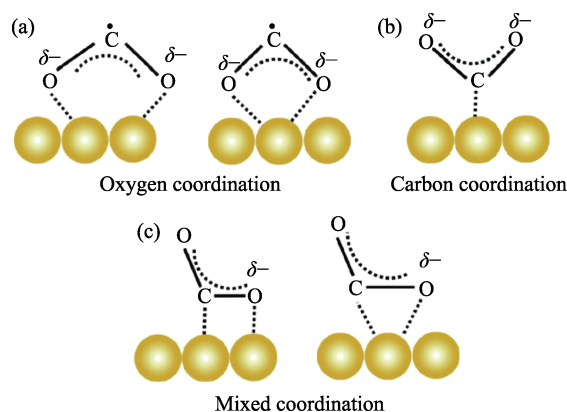


图 1 CO₂ 吸附在光催化剂表面的不同模式^[4]
Fig. 1 Different CO₂ adsorption modes on the surface of photocatalysts^[4]

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可可能结构。需要说明的是, $\text{CO}_2^{\delta-}$ 的不同结合方式可能在一定程度上影响反应路径。

CO_2 的活化引发多步 CO_2 还原反应。将一个电子从激发的光催化剂转移到 CO_2 的最低未占据分子轨道(LUMO)来生成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 物种。在接受一个电子的同时, 由于氧原子上的两个孤电子对和碳原子上的未配对电子之间存在排斥力, CO_2 的几何形状发生了明显的转变, 从线性结构转变为弯曲形式。这种弯曲的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 物种削弱了 CO_2 的线性对称性。 CO_2 的 LUMO 能级随着分子弯曲而降低, 进而降低电子接受势垒, 并表现出较高的 CO_2 光还原反应活性。

CO_2 还原包含多步电子还原过程, 伴随着不同的活性物种吸附在催化剂表面生成中间体, 随后转化为多种可能的含碳产物 (见表 1)^[34]。例如, CO 是由两个质子和两个电子反应形成的; CH_4 的形成需要 8 个电子和 8 个质子。产物的选择性是光催化还原 CO_2 过程中的一个重要问题, 它可能受到光催化剂、反应条件和热力学还原势的影响。除了消耗不同数量的电子和质子外, 生成的不同中间体为控制最终的产物提供了途径与机会。

*CO 是 C_1 产物(如 HCHO、 CH_3OH 和 CH_4)的常见中间体(见图 2)^[35]。*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 。而 C-H 键结合 C-O 解离生成 CH_4 的动力

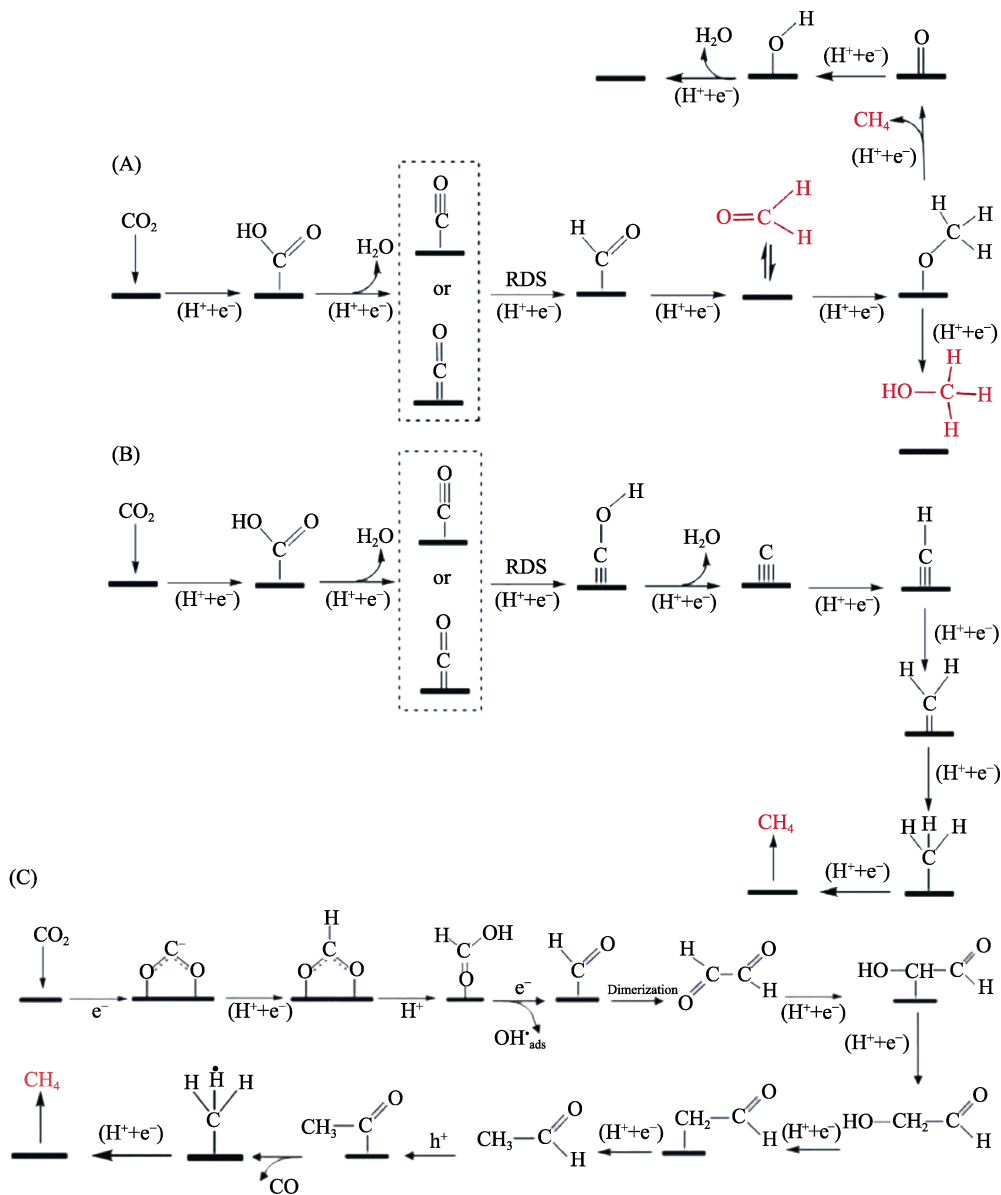


图 2 CO_2 还原为 HCHO 、 CH_3OH 和 CH_4 的可能反应路线^[35-36]

Fig. 2 Possible reaction paths for CO_2 reduction to produce HCHO , CH_3OH , and CH_4 ^[35-36]
(A) A thermodynamic analysis; (B) A combined thermodynamic and kinetic analysis; (C) Glyoxal route

表 1 在标准条件下(1.01×10^5 Pa 和 25 °C)将水溶液中的 CO_2 转化为各种 C_1 和 C_2 产物的标准电位^[34]

Table 1 Standard potentials of converting CO_2 to various C_1 and C_2 products in aqueous solutions at standard conditions (1.01×10^5 Pa and 25 °C)^[34]

Half electrochemical thermodynamic reactions	Standard potential /V (vs SHE)
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}(\text{l})$	-0.250
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.106
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.500
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.590
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.210
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.070
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.016
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.169
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.064
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.084

学势垒比生成 CH_3OH 的势垒高得多(1.21~0.15 eV)。 CH_4 生成的另一种可能的反应途径是中间体*CO 加氢生成*COH, *COH 随后脱氢生成*C。*C 再经过逐步氢化, 最终生成 CH_4 。除上述机制外, CH_4 的生成, 还有一种可能的途径: 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(见图 2(C))。再经过二聚过程, 中间体进一步转化为乙二醛。随着加氢和脱氧过程的进行, *CHOHCHO、 CH_2OHCHO 、* CH_2CHO 、 CH_3CHO 和* COCH_3 依次形成。随着 CO 的释放, * COCH_3 中间体转化为* CH_3 。最终, * CH_3 通过质子电子转移进一步转化为 CH_4 ^[36]。

C_2 产物的形成是一个复杂的过程, 有很多可能的途径, 尤其是 C_1 中间体的不同耦合方式。CO 是进一步还原为 C_2 产物的初始中间体^[36]。 C_2H_4 、 CH_3CHO 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的生成比 CH_4 需要更负的负电位。两个* CH_2 的偶联或 CO 在 Fischer-Tropsch 步骤中的插入是 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 形成的途径。另一个生成 C_2H_4 的关键步骤是*CO 二聚和电子转移形成* C_2O_2^- 。随后, * C_2O_2^- 被质子化为*CO-COH(见图 3(B))。对于 CH_3COOH 或 CH_3COO^- , 吸附的 CO_2^* 对还原性 CH_3 的亲核攻击是一种可能的方案。此外, 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 等长链产物仍然是一个挑战, 在光催化领域鲜有报道。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。

2 超薄 CO_2 还原光催化剂的设计与研究成果

2.1 超薄结构

超薄光催化剂是指具有超薄厚度的本征层状材料或可以从层状前驱体剥离成具有超薄厚度的本征非层状材料, 是实现高效光催化 CO_2 还原的最有前途的候选材料之一。与块状材料相比, 超薄材料具有许多独特的优点, 有利于光催化反应进行。(1)与块状材料相比, 超薄光催化剂由于厚度减小, 不仅具有更高的比表面积, 而且具有更丰富的不饱和配位的表面原子, 可以显著提高其光吸收能力。(2)超薄厚度也有助于缩短电荷从内部到表面的迁移路径。(3)当光生电子沿表面移动到反应位点时, 同一层上的电阻进一步降低。制备超薄光催化剂可以加速电荷转移过程。(4)由于厚度可调, 超薄光催化剂的能带结构可以被很好地裁剪。通常由于量子限制效应, 超薄光催化剂的禁带宽度会随着厚度的减小而变宽, 从而使其具有更高的氧化还原活性。(5)超薄光催化剂能够提供更多的表面活性位点。当材料的厚度减小时, 表面原子的原子信息, 如原子键长、角度、原子配位数等都会发生变化, 形成一些表面缺陷, 从而提供更多的悬挂键反应活性位点。(6)超薄光催化剂的超高比表面积有利于其与其他材料建立密切接触, 构建异质结, 从而促进光催化反应的进行。(7)超薄光催化剂具有独特的结构, 为探索其结构与光催化性能之间的关系提供了理想的平台。基于上述优点, 超薄光催化剂受到学术界和工业界的极大关注, 并在光催化领域取得了可喜的成果。

无金属黑磷(BP)作为重要的催化剂, 在光催化 CO_2 还原领域具有很好的潜力。采用液氮辅助的绿色剥离法原位制备了稳定的单层羟基化 BP(M-BP-OH)纳米片, 并用作 CO_2 还原的光催化剂。羟基的引入成功地阻止了 BP 的快速氧化(羟基官能团占据 BP 孤对电子位置, 抑制孤对电子与氧的反应), 有助于揭示 BP 用于光催化 CO_2 还原的潜力。量子限制效应使单分子层 BP 具有较高的导电性、较低的价带、较宽的禁带和较快的载流子转移速率, 最终使得 M-BP-OH 的可见光催化 CO 产率高达 $112.6 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 BP 体材料($25.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)的 4 倍^[37]。

一种厚度为 4~5 nm 的超薄单晶 WO_3 纳米片表现出块材不具有的光催化 CO_2 还原能力^[38]。它的光催化性能源于超薄纳米结构的量子限制效应改变了 WO_3 能带结构, 使其导带边满足 CO_2 转化为 CH_4 的

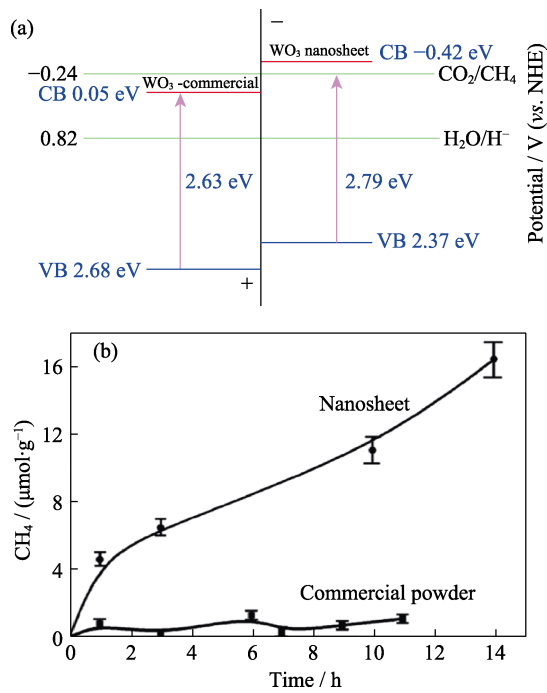


图 4 (a)计算的 WO_3 纳米片和商用 WO_3 粉末相对于 CO_2/CH_4 氧化还原电位的能带位置, (b)可见光照射下 WO_3 纳米片和商品粉末的 CH_4 产量随时间的变化($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)^[38]
Fig. 4 (a) Calculated band positions of the WO_3 nanosheet and commercial WO_3 , relative to the redox potential of CO_2/CH_4 in the presence of water, and (b) CH_4 generation over the nanosheet and commercial powder as a function of visible light irradiation time ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)^[38]

采用溶剂热法制备了 {110} 晶面暴露比例近似 100% 的超薄 ZnGa_2O_4 纳米片支撑的微米球, 其独特的三维分级纳米结构继承了纳米片的高比表面积和块体材料的高结晶度, 使其具有良好的 CO_2 光催化性能^[15]。从纳米片和介观 ZnGa_2O_4 上获得的归一化时间分辨光诱导吸收光谱表明, 光激发载流子可以在纳米片上存活更长的时间, 促进光催化还原 CO_2 为 CH_4 。同样采用溶剂热法在乙二醇/水二元溶剂体系中合成了长度为数百微米、厚度为 7 nm、长径比高达 10000 的单晶 Zn_2GeO_4 纳米带, 超长和超薄几何形状极大地提高了其在水蒸气环境中将 CO_2 还原为 CH_4 的光催化活性^[40]。此外, 一维 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 纳米带在高效光还原 CO_2 为可再生碳氢燃料(CH_4)以及在可见光照射下从空气中去除有机物方面展现出巨大潜力^[41]。在油胺存在的条件下, 采用水热法制备的厚度约为 9.5 nm Bi_2WO_6 纳米板可以高效地利用可见光将 CO_2 转化为可再生的碳氢化合物燃料^[42]。这是由于一方面, 纳米板的超薄几何结构促使载流子从内部快速移动到表面参与光还原反应, 有利于促进光生电子与空穴的分离, 降低电子空穴复合几率; 另一方面, Bi_2WO_6 纳米片暴露的 {001} 晶面具有较高的光催化活性。

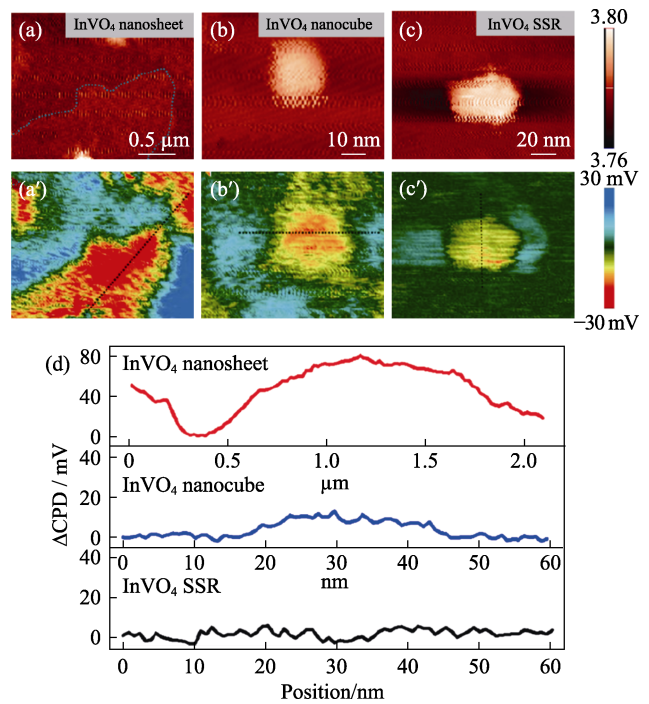


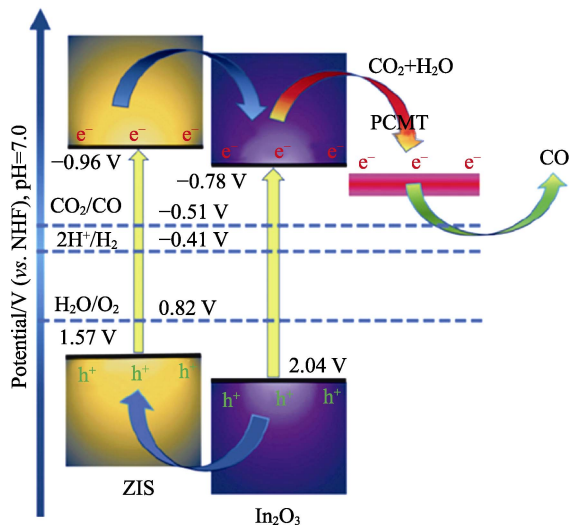
图 5 (a)原子薄的 InVO_4 纳米片, (b) InVO_4 纳米立方体, 和(c)固相烧结 InVO_4 样品的高度图像; (a'), (b')和(c')中的表面光电势图像是光照条件下和暗态下图像之间的差值图像; (d)表面光电势变化, 由暗条件下的电势减去光照条件下的电势($\Delta\text{CPD} = \text{CPD}_{\text{dark}} - \text{CPD}_{\text{light}}$)^[13]

Fig. 5 Height images of (a) atomically thin InVO_4 nanosheet, (b) nanocube, and (c) bulk materials obtained by conventional solid-state reaction, surface photovoltage spectroscopy (SPV) images in (a'), (b'), and (c') displaying differential images between potential images under light and in the dark, and (d) surface photovoltage change by subtracting the potential under dark conditions from that under illumination ($\text{SPV}, \Delta\text{CPD} = \text{CPD}_{\text{dark}} - \text{CPD}_{\text{light}}$)^[13]

2.2 异质结构

构建异质结构加速电子空穴对的分离是优化半导体光催化剂光催化活性的有效方法^[43-45]。与块状材料相比, 具有更高比表面积的超薄光催化剂是构建异质结构的良好载体。超薄材料可以提供更大的接触界面, 有利于电荷在相邻材料之间进行迁移。由超薄 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米片和 CdS 纳米颗粒组成的多层空心球, 通过精细的层层自组装, 构筑了 Z 型异质结构, 进而延长光生载流子的寿命, 使得 CH_4 的产生率比纯 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 空心球提高了 7 倍^[46]。

通过将 ZnIn_2S_4 (ZIS)超薄纳米片原位生长 in 多孔碳微管(PCMT)支撑的 In_2O_3 纳米颗粒层表面, 成功获得了 PCMT 支撑的半导体异质结构, 高效光催化 CO_2 转化为 CO ^[47]。其优秀的光催化性能可归因于下列因素的协同效应: (1)载流子在 In_2O_3 、ZIS 和 PCMT 之间的多级跳跃大大降低了光生电子空穴的复合概率(见图 6); (2)PCMT 的介孔特性使其具

图 6 PCMT@In₂O₃/ZIS 的能带结构^[47]Fig. 6 Band structures of PCMT@In₂O₃/ZIS^[47]

有较大的比表面积和丰富的活性位点, 有利于 CO₂ 的吸附和活化; (3)PCMT 中存在的大量碳缺陷有利于被吸附 CO₂ 的转化; (4)PCMT 两端开口的管状结构有利于反应物和生成物的快速扩散, 同时也可以通过光在孔洞内部的散射/反射增加光吸收; (5)独特的制备路线促进了 PCMT、In₂O₃ 和 ZIS 之间的紧密接触, 从而有利于电荷迁移。

利用带正电的 2D NiAl-LDH 纳米片与带负电的 2D g-C₃N₄ 纳米片之间的强静电相互作用, 合成了 g-C₃N₄ 和 NiAl-LDH 的 2D/2D 异质结构^[48]。在可见光照射下, 这种新型的 2D/2D 界面异质结构在光催化 CO₂ 还原生成 CO 和 H₂ 等可再生燃料方面表现出高效的产率, 远远优于单相 g-C₃N₄ 和 NiAl-LDH 纳米片。光催化活性增强主要归因于 g-C₃N₄/NiAl-LDH 异质结构良好的界面接触, 抑制了光生电子空穴复合, 促进了光生载流子的转移和分离。

2.3 Z 型系统构建

人工 Z 型系统模拟了自然界绿色植物的光合作用将 CO₂ 转化为碳氢燃料, 它由两种不同的半导体光催化剂和可逆氧化还原介质组成, 通过两步光激发驱动, 具有在不同活性位上保持更强的还原/氧化能力的电子/空穴的优点^[6,49]。通过将 ZIS 纳米片组装在 BiVO₄ 十面体表面, 设计了 ZIS/BiVO₄ Z 型异质结构。这种 Z 型光催化剂表现出有效的光催化 CO₂ 转化为 CO 和少量 CH₄ 的能力(见图 7)^[50]。与单独的 ZIS 和 BiVO₄ 组分相比, 异质结构的表面光电电压变化更大, 液体光致发光寿命更长。这说明 Z 型结构可以有效地促进 ZIS 纳米片价带光生空穴与十面体 BiVO₄ 导带中的电子复合, 而使 ZIS 的高能电子和 BiVO₄ 的空穴得以保留, 促进电子/空穴的空

间分离, 从而提高光催化 CO₂ 还原性能。

Yang 等^[51]采用水热法合成 CoZnAl-LDH, 并原位负载还原氧化石墨烯(RGO)和 g-C₃N₄, 制备了一种独特的海胆状 Z 型光催化剂(LDH/RGO/CN), 用于 CO₂ 的光催化转化。特殊的刺状外表面和中空内腔使 LDH/RGO/CN 的光吸收能力显著增强。g-C₃N₄ 纳米片均匀分布在 CoZnAl-LDH 纳米板上, 并结合 RGO 作为电子传输介质, 构建了一个具有多界面、高效电荷分离和高暴露催化活性位点的优秀异质光催化体系。Z 型电荷转移路径保留了 CoZnAl-LDH 的高氧化性和 g-C₃N₄ 的高还原性。此外, 各组分间的协同作用促进了 CO₂ 的强烈吸附与活化, 降低了 CO₂ 光还原的反应势垒, 表现出高效且选择性地光催化 CO₂ 转化为 CO 的性能。同样利用 RGO, 合理构建由 Bi₂WO₆、RGO 和 g-C₃N₄ (BWO/RGO/CN) 组成的 2D/2D/2D 构型混合异质结构, 在可见光照射下表现出显著的还原 CO₂ 生成 CO 和 CH₄ 的性能^[52]。这主要归因于独特的 2D/2D/2D 结构在组成材料之间创造了巨大的界面接触, 有利于快速电荷转移, 抑制了光生电子和空穴的直接复合。值得注意的是, RGO 发挥了两个重要作用: 一是捕获 CN 电子的载体; 二是作为氧化还原介质, 促进 CN 与 BWO 之间的 Z 型电荷转移, 有利于电荷分离。

2.4 助催化剂

助催化剂在半导体光催化过程中发挥着至关重要的作用^[6], 它可以促进光生载流子的分离和迁移, 降低半导体与助催化剂之间的肖特基势垒, 抑制电子空穴对的复合。

超薄材料与助催化剂结合可以有效地提高光催化效率。以聚合物球为牺牲模板, 利用微波辐照技术在去除模板的同时还原氧化石墨烯, 通过分层组装技术成功制备了由分子尺度交替的二氧化钛(Ti_{0.91}O₂)纳米片和石墨烯(G)纳米片组装成的稳定的中空微米球(见图 8)。Ti_{0.91}O₂ 纳米片与 G 纳米片在空心球中的分子尺度、二维接触与以往简单集成 TiO₂ 与 G 纳米片制备的 G 基 TiO₂ 纳米复合材料有明显不同^[53]。G-Ti_{0.91}O₂ 空心球将 CO₂ 光还原为可再生燃料(CO 和 CH₄)的光催化活性比商用 P25 TiO₂ 提高了 9 倍, 这主要得益于: (1)Ti_{0.91}O₂ 纳米片的超薄特性使得载流子能够快速迁移到其表面参与光还原反应; (2)超薄 Ti_{0.91}O₂ 纳米片与 G 纳米片堆积充分致密, 使光生电子快速从 Ti_{0.91}O₂ 纳米片转移到 G 纳米片, 从而延长载流子的寿命; (3)中空结构可以作为光子陷阱, 使入射光经历多次散射以增强光的吸收。此外, 厚度约为 5 nm, 长度大约为 500 nm 的 Na₂V₆O₁₆·xH₂O 超薄超长纳米带在可见光照射和水

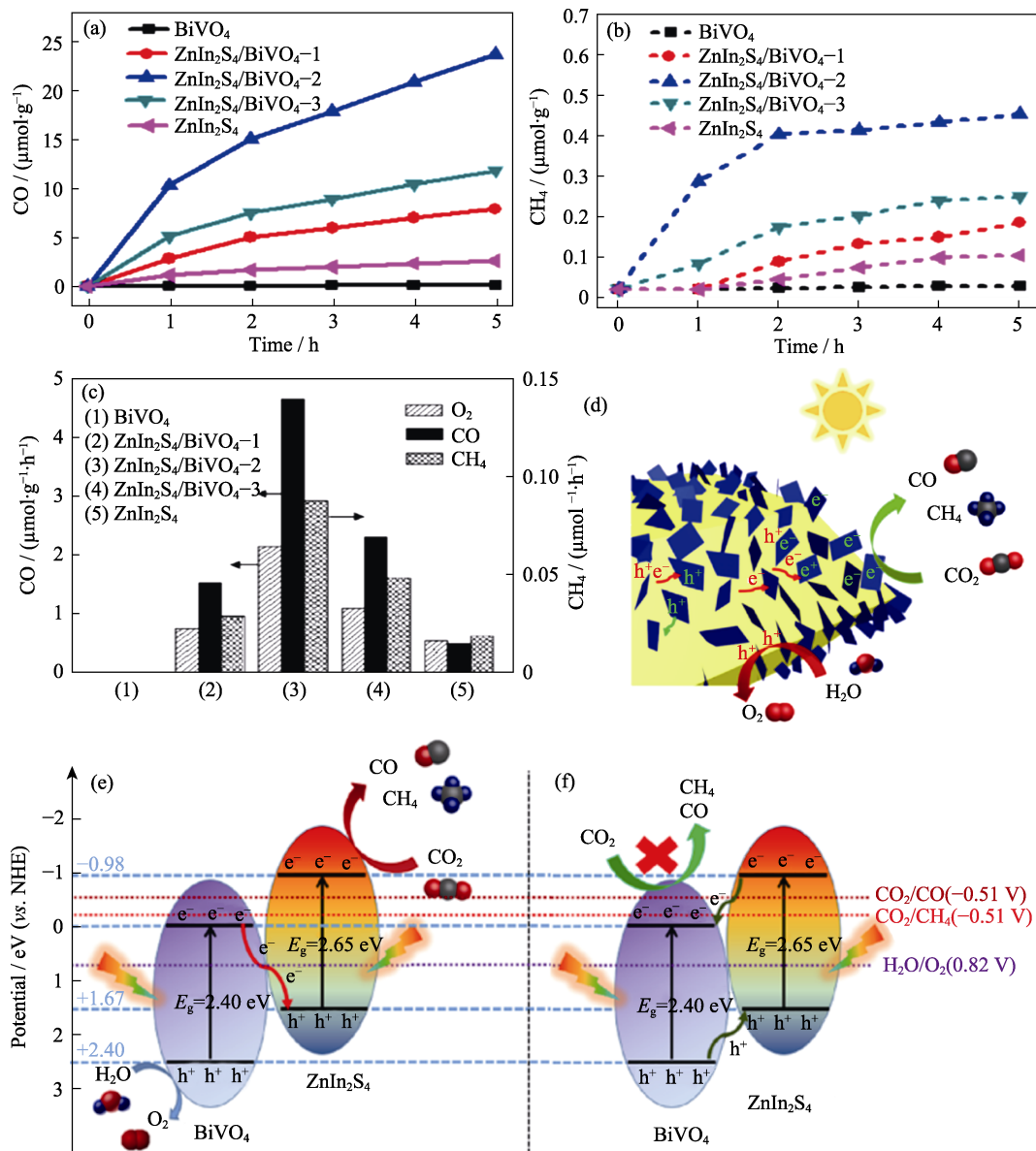


图 7 光催化(a)CO 和 (b)CH₄ 的产量随光照时间的变化; (c)不同样品的光催化活性比较; (d)ZnIn₂S₄/BiVO₄ 纳米复合材料光催化 CO₂ 还原示意图; (e)Z 型电子/空穴转移机制示意图; (f)光辐照下异质结型电子空穴转移机制^[50]

Fig. 7 Photocatalytic (a) CO and (b) CH₄ output changing with light irradiation time, (c) comparison of photocatalytic activity over different samples, (d) schematic illustration of the photocatalytic CO₂ reduction for ZnIn₂S₄/BiVO₄ nanocomposite, schematic representation of (e) Z-scheme electron-hole transfer mechanisms, and (f) heterojunction-type electron-hole transfer mechanisms under light irradiation^[50]

蒸气存在的条件下,表现出高效地将 CO₂ 还原为 CH₄ 的光催化活性^[54]。当 Na₂V₆O₁₆·xH₂O 纳米带负载 Pt(电子捕获位点)或 RuO₂(空穴捕获位点)后,CH₄ 的生成速率明显提升。与未负载助催化剂的纳米带相比,Pt 和 RuO₂ 共负载的 Na₂V₆O₁₆·xH₂O 纳米带在初始 1 h 的光催化活性提高了 30 倍以上。

Ti₃C₂ 是一种很有前途的廉价助催化剂。通过在 Ti₃C₂ 超薄纳米片表面原位生长 Bi₂WO₆ 超薄纳米片,成功制备了 Ti₃C₂/Bi₂WO₆ 2D/2D 异质结构^[55]。所合成的 Ti₃C₂/Bi₂WO₆ 杂化材料具有较短的电荷传递距离和较大的界面接触面积,保证了良好的体内到表

面和界面电荷传递能力。同时, Ti₃C₂/Bi₂WO₆ 比纯 Bi₂WO₆ 的比表面积增大,使其对 CO₂ 的吸附能力增强。结果表明,在模拟太阳光照射下,超薄 Ti₃C₂/Bi₂WO₆ 2D/2D 异质结构的光催化 CO₂ 还原性能显著提高。优化后 Ti₃C₂/Bi₂WO₆ 的 CH₄ 和 CH₃OH 的总产率是原始 Bi₂WO₆ 超薄纳米片的 4.6 倍。这项研究为构建 2D/2D 光催化体系提供了一种新的方案。此外,采用在 Ti₃C₂T_x 上原位生长 InVO₄ 并进行现场自组装的方法,制备出了 3D 类花球状的 InVO₄/Ti₃C₂T_x 异质体系。通过优化在 InVO₄ 形成过程中加入的 Ti₃C₂T_x 的比例,构建出良好的 2D/2D 界面相互作用

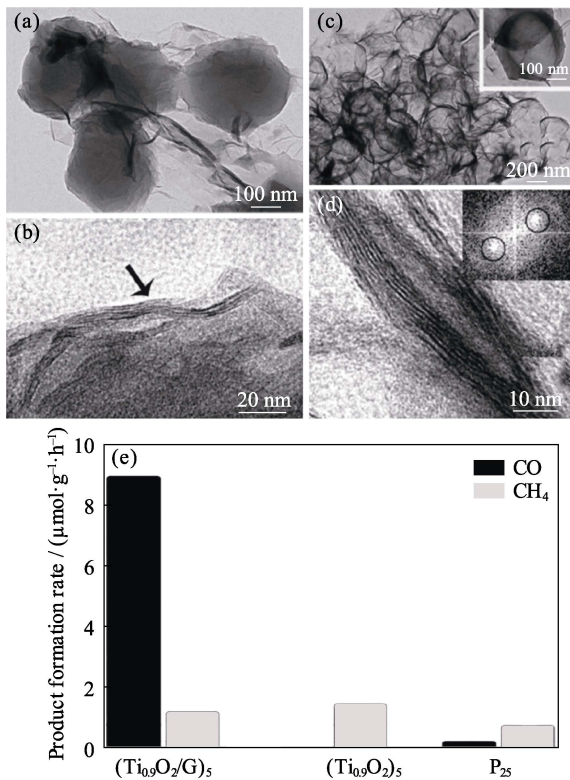


图 8 (a, b)聚甲基丙烯酸甲酯球包覆(PEI/Ti_{0.91}O₂/PEI/GO)₅, (c, d)(G-Ti_{0.91}O₂)₅空心球的 TEM 照片, (e)产物产率的比较^[53]
Fig. 8 TEM images of (a, b) poly(methylmethacrylate) spheres coated with (protonic polyethylenimine (PEI)/Ti_{0.91}O₂/PEI/GO)₅ and (c, d) (G-Ti_{0.91}O₂)₅ hollow spheres, and (e) comparison of the average product formation rates^[53]

的层次结构。由于比表面积增大, 所制备的 InVO₄/Ti₃C₂T_x 的光子捕获能力增强, 暴露的反应位点增加, 此外与 Ti₃C₂T_x 的基本特性相配合, InVO₄/Ti₃C₂T_x 对 CO₂ 的捕获能力得到了增强(见图 9)^[56]。

重金属是广泛应用的助催化剂。利用双功能连接分子成功制备了 Au 纳米板锚定的包含(001)暴露面的 TiO₂ 纳米片纳米复合材料, 并将 CO₂ 光催化还原为碳氢燃料(见图 10)^[57]。得益于 TiO₂(001)更高的光催化活性和各向异性金纳米结构的可见到近红外区域等离子体共振, 在不同光照形式和不同反应体系下, Au-TiO₂ 纳米复合材料选择性地 将 CO₂ 光催化还原为 CO、CH₄、CH₃OH 和 CH₃CH₂OH 等多种碳燃料。光响应测试和电化学阻抗谱测量都证实金表面等离子体对光催化活性的提升起到至关重要的作用。

2.5 缺陷工程

在超薄材料表面构建缺陷, 可以引入新的缺陷能级并调整电子能带结构, 从而将光吸收延伸到更长的波长范围。同时, 所产生的缺陷作为光生电子或空穴的捕获位点, 有利于载流子分离。此外, 缺陷的存在可能会改变电荷密度分布, 稳定光还原 CO₂ 的反应中间体, 从而降低活化能垒。因此, 设计具有

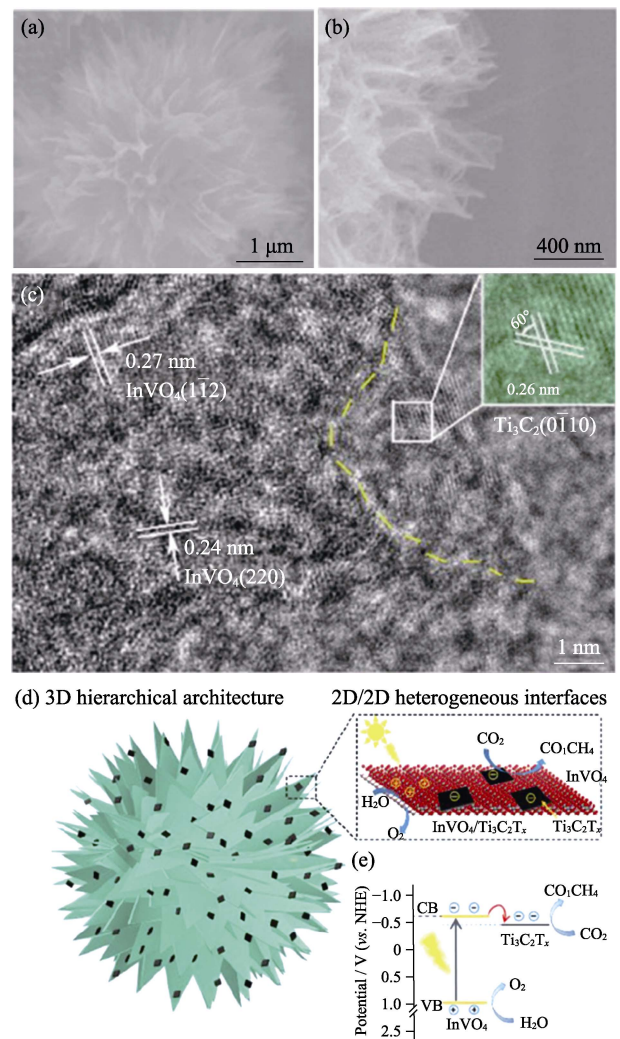


图 9 (a, b)高倍率下 InVO₄/Ti₃C₂T_x 的 SEM 照片, (c)InVO₄/Ti₃C₂T_x 的 HRTEM 照片, (d)InVO₄/Ti₃C₂T_x 杂化体系中, CO₂ 光催化还原过程中的空间电荷分离和传输方案, (e)InVO₄/Ti₃C₂T_x 的能级结构^[56]

Fig. 9 (a, b) SEM images of InVO₄/Ti₃C₂T_x at higher magnification, (c) HRTEM image of InVO₄/Ti₃C₂T_x, (d) scheme for spatial charge separation and transport during the photocatalytic reduction of CO₂ over hierarchical InVO₄/Ti₃C₂T_x heterosystem, and (e) energy level alignment of InVO₄/Ti₃C₂T_x hybrid^[56]

缺陷的超薄材料对于充分优化 CO₂ 光转换效率是非常必要的^[58-59]。

由于大量的可能产物及其相似的还原电位, CO₂ 光还原的一个重大挑战是在保持高转换效率的同时实现对单一产物的高选择性。因此, 通过精心设计催化剂来控制 在催化剂表面形成的反应中间体是至关重要的。含硫空位的 CuIn₅S₈ 原子薄层中含有富集电荷的 Cu-In 双位点, 可以对 CO₂ 光催化生成 CH₄ 实现近 100% 的选择性^[21]。实验和计算结果表明在 Cu-In 双位上形成一个高度稳定的 Cu-C-O-In 中间体是决定选择性的关键因素。Cu-In 双位构型不仅降低了总活化势垒, 而且还将吸热的质子化过程

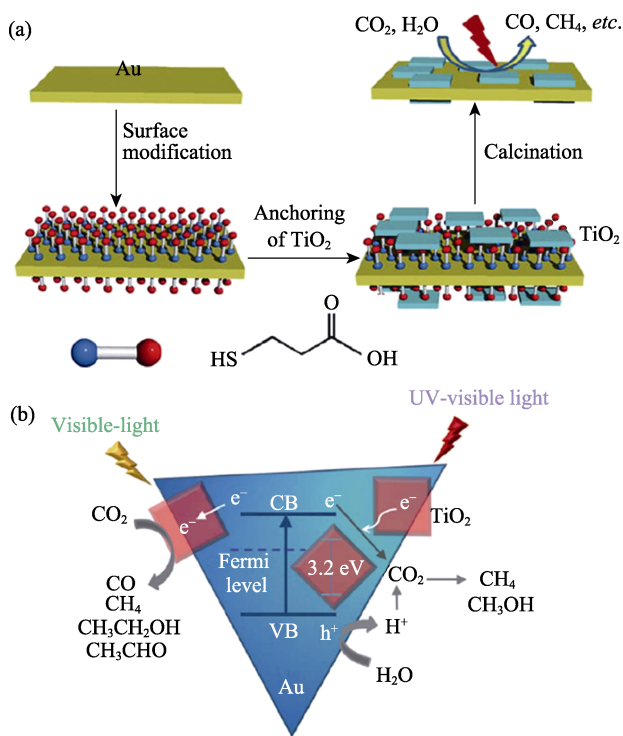


图 10 (a) Au-TiO₂ 复合材料的制备过程示意图, (b) Au-TiO₂ 体系中电荷分离和转移及 CO₂ 光还原成不同产物的示意图^[57]
Fig. 10 (a) Schematic illustration of the preparation procedure of the Au-TiO₂ composites, (b) schematic illustration of charge separation and transfer in the Au-TiO₂ system and photoreduction of CO₂ into different products^[57]

转化为放热反应过程, 从而改变了反应途径, 导致产物由 CO 转变为 CH₄。

光催化 CO₂ 还原效率很大程度上受到光吸收能力差、电子空穴分离缓慢和 CO₂ 活化高势垒的限制, 可以采用缺陷工程来充分优化这些关键过程。例如, 在 BiOBr 原子层表面故意制造大量的氧空位(Vo)后, 含 Vo 的 BiOBr 在可见光驱动下可以高效还原 CO₂, CO 生成速率为 87.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别是 BiOBr 原子层和 BiOBr 体材料的 20 倍和 24 倍^[24]。理论计算揭示了 Vo 产生的新的缺陷能级将光响应范围扩展到可见光区域, 同时 Vo 周围的电荷离域有助于 CO₂ 活化并转化为 COOH* 中间体。表面光电电压谱和时间分辨荧光发射衰减谱揭示了引入 Vo 提高了载流子分离效率, 从而提升了光催化性能。

与广泛研究的紫外-可见光活性光催化剂体系相比, 红外光驱动 CO₂ 在单一材料上还原成碳氢化合物的研究迄今为止仍然充满挑战。为了突破这一局限, WO₃ 原子层通过构建 Vo 实现了红外光驱动的 CO₂ 整体分裂为 CO 和 O₂(见图 11)^[60]。实验和理论计算表明 Vo 诱导的中间带位于费米能级以下约 0.63 eV, 具有 Vo 的 WO₃ 原子层可以通过捕获红外光实现载流子从价带到未被占据的中间带的跃迁,

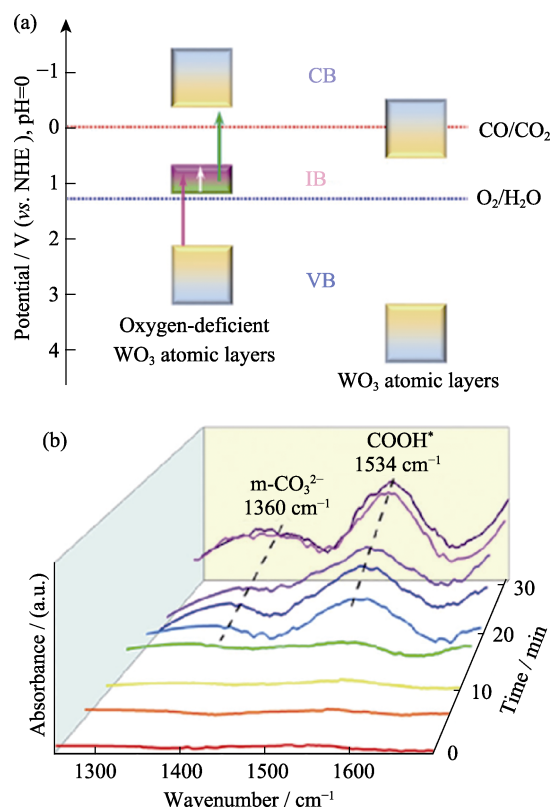


图 11 (a)富氧空位 WO₃ 原子层和 WO₃ 原子层的电子能带结构示意图和(b)富氧空位 WO₃ 原子层的原位红外光谱^[60]
Fig. 11 (a) Scheme of the electronic band structures of Vo-rich WO₃ atomic layers and WO₃ atomic layers, and (b) *in situ* FT-IR spectra for the IR light-driven CO₂ reduction process on the Vo-rich WO₃ atomic layers^[60]

或者从被占据的中间带到导带的跃迁, 以及在部分被占据的中间带内的跃迁, 从而实现红外光驱动的 CO₂ 还原。此外, Vo 有利于 CO₂ 吸附并活化为 COOH* 自由基, 从而提高 CO 和 O₂ 的生成速率。

3 展望

超薄光催化剂具有很高的光捕获能力、可调的能带结构和丰富的表面活性位点, 为实现高效和高选择性的光催化反应提供了可能。但是仍然存在一些需要面对和解决的问题。首先, 超薄材料光催化 CO₂ 还原主要产生 C₁ 产物, 尤其是 CH₄ 和 CO, 而多碳还原产物的报道较少。大多数研究只检测到少数种类的产物, 同时检测更多种类的产物则更具意义。多碳碳氢化合物(如乙烯(C₂H₄)和乙醇(C₂H₅OH))具有高能量密度, 其单位质量的经济价值相对于 C₁ 类化合物更高。设计和调控具有高效和高选择性生成多碳产物的超薄光催化剂仍需要不断去探索。大多数超薄光催化剂具有较大的表面能, 这使其在光催化反应过程中不仅容易在液体溶液中

聚集, 而且容易产生结构坍塌。因此, 丰富超薄光催化剂的种类, 使其具有较高的稳定性已迫在眉睫。其次, 用简单的方法大规模制备具有原子厚度的超薄光催化剂仍具有很大的挑战。开发一种可扩展的策略来大量制备具有所需厚度和结构的超薄光催化剂来满足大规模工业生产的需求十分迫切。超薄光催化剂以其超薄的厚度, 为探索其结构与光催化性能之间的关系提供了理想的平台。因此, 结合理论计算和先进的原位表征方法, 更深入地探索超薄材料促进光催化过程的潜在机理将帮助研究人员更好地理解光催化 CO_2 还原, 并设计出高性能光催化系统。为了揭示 CO_2 转化为产物的过程, 需要对激发态进行更真实的理论研究来辅助实验。利用原位红外光谱研究 CO_2 活化转化过程, 以及采用球差校正 STEM、XAFS、超快光谱等更先进的原位技术来探索材料与 CO_2 分子的结构变化和作用方式, 有助于深入了解结构与还原性能的关系。虽然原子层厚度的二维结构在光催化水分解、 CO_2 还原和 N_2 固定方面表现突出, 但在甲醇和甲酸氧化等催化转化方面还需要进一步研究。探索超薄催化剂在其他有机催化反应中的应用, 可以更好地挖掘超薄材料在能源转化领域的优势与潜力。

参考文献:

- [1] ZHOU YAN-SONG, WANG ZHI-TONG, HUANG LEI, *et al.* Engineering 2D photocatalysts toward carbon dioxide reduction. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(8)**: 2003159.
- [2] VU NHU-NANG, SERGE KALIAGUINE, DO TRONG-ON. Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO_2 into fuels. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(31)**: 1901825.
- [3] JIAO XING-CHEN, ZHENG KAI, LIANG LIANG, *et al.* Fundamentals and challenges of ultrathin 2D photocatalysts in boosting CO_2 photoreduction. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49(18)**: 6592–6604.
- [4] FU JUN-WEI, JIANG KE-XIN, QIU XIAO-QING, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO_2 reduction reactions. *Mater. Today*, 2020, **32**: 222–243.
- [5] TU WEN-GUANG, ZHOU YONG, ZOU ZHI-GANG. Versatile graphene-promoting photocatalytic performance of semiconductors: basic principles, synthesis, solar energy conversion, and environmental applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23(40)**: 4996–5008.
- [6] TU WEN-GUANG, ZHOU YONG, ZOU ZHI-GANG. Photocatalytic conversion of CO_2 into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Adv. Mater.*, 2014, **26(27)**: 4607–4626.
- [7] ZHAO YU-FEI, GEOFFREY I N WATERHOUSE, CHEN GUAN-BO, *et al.* Two-dimensional-related catalytic materials for solar-driven conversion of CO_2 into valuable chemical feedstocks. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48(7)**: 1972–2010.
- [8] XIONG JUN, SONG PIN, DI JUN, *et al.* Ultrathin structured photocatalysts: a versatile platform for CO_2 reduction. *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **256**: 117788.
- [9] CHEN SHAN-SHAN, QI YU, LI CAN, *et al.* Surface strategies for particulate photocatalysts toward artificial photosynthesis. *Joule*, 2018, **2(11)**: 2260–2288.
- [10] 涂文广, 周勇, 邹志刚. 半导体纳米催化剂的结构调控及其光还原 CO_2 的研究进展. *影像科学与光化学*, 2015, **33**: 347–357.
- [11] 王冰, 赵美明, 周勇, 等. 光催化还原二氧化碳制备太阳燃料研究进展及挑战. *中国科学: 技术科学*, 2017, **44**: 286–296.
- [12] 崔新江, 石峰. 基于单原子催化剂的二氧化碳选择性转化. *物理化学学报*, 2021, **37(5)**: 2006080.
- [13] HAN QIU-TONG, BAI XIAO-WAN, MAN ZAI-QIN, *et al.* Convincing synthesis of atomically thin, single-crystalline InVO_4 sheets toward promoting highly selective and efficient solar conversion of CO_2 into CO . *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(10)**: 4209–4213.
- [14] WU XIAO-YONG, LI YUAN, ZHANG GAO-KE, *et al.* Photocatalytic CO_2 conversion of $\text{M}_{0.33}\text{WO}_3$ directly from the air with high selectivity: insight into full spectrum-induced reaction mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(13)**: 5267–5274.
- [15] LIU QI, WU DI, ZHOU YONG, *et al.* Single-crystalline, ultrathin ZnGa_2O_4 nanosheet scaffolds to promote photocatalytic activity in CO_2 reduction into methane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6(4)**: 2356–2361.
- [16] GAO WA, BAI XIAO-WAN, GAO YU-YING, *et al.* Anchoring of black phosphorus quantum dots onto WO_3 nanowires to boost photocatalytic CO_2 conversion into solar fuels. *Chem. Commun.*, 2020, **56(56)**: 7777–7780.
- [17] TU WEN-GUANG, ZHOU YONG, LIU QI, *et al.* An *in situ* simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO_2 -graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO_2 into methane and ethane. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23(14)**: 1743–1749.
- [18] CAO SHAO-WEN, SHEN BAO-JIA, TONG TONG, *et al.* 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/ Bi_2WO_6 nanosheets for improved photocatalytic CO_2 reduction. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28(21)**: 1800136.
- [19] YANG SI-ZHOU, HU WEN-HUI, ZHANG XIN, *et al.* 2D covalent organic frameworks as intrinsic photocatalysts for visible light-driven CO_2 reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140(44)**: 14614–14618.
- [20] LIU WEN-BO, LI XIAO-KANG, WANG CHI-MING, *et al.* A scalable general synthetic approach toward ultrathin imine-linked two-dimensional covalent organic framework nanosheets for photocatalytic CO_2 reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(43)**: 17431–17440.
- [21] LI XIAO-DONG, SUN YONG-FU, XU JIA-QI, *et al.* Selective visible-light-driven photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 mediated by atomically thin CuIn_5S_8 layers. *Nat. Energy*, 2019, **4(8)**: 690–699.
- [22] JIAO XING-CHEN, CHEN ZONG-WEI, LI XIAO-DONG, *et al.* Defect-mediated electron-hole separation in one-unit-cell ZnIn_2S_4 layers for boosted solar-driven CO_2 reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(22)**: 7586–7594.
- [23] LIANG LIANG, LI XIAO-DONG, ZHANG JIA-CHEN, *et al.* Efficient infrared light induced CO_2 reduction with nearly 100% CO selectivity enabled by metallic CoN porous atomic layers. *Nano Energy*, 2020, **69**: 104421.
- [24] WU JU, LI XIAO-DONG, SHI WEN, *et al.* Efficient visible-light-driven CO_2 reduction mediated by defect-engineered BiOBr atomic layers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(28)**: 8719–8723.
- [25] LIANG LIANG, LI XIAO-DONG, SUN YONG-FU, *et al.* Infrared light-driven CO_2 overall splitting at room temperature. *Joule*, 2018, **2(5)**: 1004–1016.
- [26] JIAO XING-CHEN, LI XIAO-DONG, JIN XIU-YU, *et al.* Partially oxidized SnS_2 atomic layers achieving efficient visible-light-driven CO_2 reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(49)**: 18044–18051.

- [27] ZHENG HUI-LI, HUANG SHAN-LIN, LUO MING-BU, *et al.* Photochemical *in situ* exfoliation of metal-organic frameworks for enhanced visible-light-driven CO₂ reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59(52)**: 23588–23592.
- [28] LI XIAO-DONG, LIANG LIANG, SUN YONG-FU, *et al.* Ultrathin conductor enabling efficient IR light CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(1)**: 423–430.
- [29] HAN BIN, OU XIN-WEN, DENG ZI-QI, *et al.* Nickel metal-organic framework monolayers for photoreduction of diluted CO₂: metal-node-dependent activity and selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(51)**: 16811–16815.
- [30] ZHAO YU-FEI, CHEN GUAN-GBO, BIAN TONG, *et al.* Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO₂ to CO with water. *Adv. Mater.*, 2015, **27(47)**: 7824–7831.
- [31] DI JUN, ZHAO XIAO-XU, LIAN CHENG, *et al.* Atomically-thin Bi₂MoO₆ nanosheets with vacancy pairs for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2019, **61**: 54–59.
- [32] GAO SHAN, GU BING-CHUAN, JIAO XING-CHEN, *et al.* Highly efficient and exceptionally durable CO₂ photoreduction to methanol over freestanding defective single-unit-cell bismuth vanadate layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(9)**: 3438–3445.
- [33] ZHU XING-WANG, HUANG SHU-QUAN, YU QING, *et al.* *In-situ* hydroxyl modification of monolayer black phosphorus for stable photocatalytic carbon dioxide conversion. *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, **269**: 118760.
- [34] LI XIAO-DONG, WANG SHU-MIN, LI LI, *et al.* Opportunity of atomically thin two-dimensional catalysts for promoting CO₂ electroreduction. *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53(12)**: 2964–2974.
- [35] SUN ZHEN-YU, MA TAO, TAO HENG-CONG, *et al.* Fundamentals and challenges of electrochemical CO₂ reduction using two-dimensional materials. *Chem*, 2017, **3(4)**: 560–587.
- [36] WANG LI-MING, CHEN WEN-LONG, ZHANG DOU-DOU, *et al.* Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48(21)**: 5310–5349.
- [37] ZHUA XING-WANG, HUANG SHU-QUAN, YU QING, *et al.* *In-situ* hydroxyl modification of monolayer black phosphorus for stable photocatalytic carbon dioxide conversion. *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, **269**: 118760.
- [38] CHEN XIAO-YU, ZHOU YONG, LIU QI, *et al.* Ultrathin, single-crystal WO₃ nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels under visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4(7)**: 3372–3377.
- [39] JIAO XING-CHEN, LI XIAO-DONG, JIN XIU-YU, *et al.* Partially oxidized SnS₂ atomic layers achieving efficient visible-light-driven CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(49)**: 18044–18051.
- [40] LIU QI, ZHOU YONG, KOU JIAHUI, *et al.* High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn₂GeO₄ nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(41)**: 14385–14387.
- [41] LI PING, ZHOU YONG, TU WEN-GUANG, *et al.* Direct growth of Fe₂V₄O₁₃ nanoribbons on a stainless-steel mesh for visible-light photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel and degradation of gaseous isopropyl alcohol. *ChemPlusChem*, 2013, **78(3)**: 274–278.
- [42] ZHOU YONG, TIAN ZHONG-PING, ZHAO ZONG-YAN, *et al.* High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi₂WO₆ square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel under visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3(9)**: 3594–3601.
- [43] SU JUAN, LI GUO-DONG, LI XIN-HAO, *et al.* 2D/2D heterojunctions for catalysis. *Adv. Sci.*, 2019, **6(7)**: 1801702.
- [44] WANG SI-BO, GUAN BU YUAN, WEN XIONG, *et al.* Construction of ZnIn₂S₄-In₂O₃ hierarchical tubular heterostructures for efficient CO₂ photoreduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**: 5037–5040.
- [45] ZHOU YANG-EN, ZHANG YONG-FAN, LIN MOU-SHENG, *et al.* Monolayered Bi₂WO₆ nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8340.
- [46] TU WEN-GUANG, ZHOU YONG, FENG SHI-CHAO, *et al.* Hollow spheres consisting of Ti_{0.91}O₂/CdS nanohybrids for CO₂ photofixation. *Chem. Commun.*, 2015, **51(69)**: 13354–13357.
- [47] GAO WA, WANG LU, GAO CHAO, *et al.* Exquisite design of porous carbon microtubule-scaffolding hierarchical In₂O₃-ZnIn₂S₄ heterostructures toward efficient photocatalytic conversion of CO₂ into CO. *Nanoscale*, 2020, **12(27)**: 14676–14681.
- [48] SURENDAR TONDA, SANTOSH KUMAR, MONIKA BHARADWAJ, *et al.* g-C₃N₄/NiAl-LDH 2D/2D hybrid heterojunction for high-performance photocatalytic reduction of CO₂ into renewable fuels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**: 2667–2678.
- [49] 韩布兴. 直接和间接 Z-型异质结耦合的高效 CO₂ 光催化还原系统. *物理化学学报*, 2021, **37(5)**: 2011071.
- [50] HAN QIU-TONG, LI LIANG, GAO WA, *et al.* Elegant construction of ZnIn₂S₄/BiVO₄ hierarchical heterostructures as direct Z-scheme photocatalysts for efficient CO₂ photoreduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13(13)**: 15092–15100.
- [51] YANG YONG, WU JIA-JIA, XIAO TING-TING, *et al.* Urchin-like hierarchical CoZnAl-LDH/RGO/g-C₃N₄ hybrid as a Z-Scheme photocatalyst for efficient and selective CO₂ reduction. *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **255**: 117771.
- [52] JO WAN-KUEN, KUMAR SANTOSH, ESLAVA SALVADOR, *et al.* Construction of Bi₂WO₆/RGO/g-C₃N₄ 2D/2D/2D hybrid Z-scheme heterojunctions with large interfacial contact area for efficient charge separation and high-performance photoreduction of CO₂ and H₂O into solar fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, **239**: 586–598.
- [53] TU WEN-GUANG, ZHOU YONG, LIU QI, *et al.* Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22(6)**: 1215–1221.
- [54] FENG SHI-CHAO, CHEN XIAO-YU, ZHOU YONG, *et al.* Na₂V₆O₁₆·xH₂O nanoribbons: large-scale synthesis and visible-light photocatalytic activity of CO₂ into solar fuels. *Nanoscale*, 2014, **6(3)**: 1896–1900.
- [55] CAO SHAO-WEN, SHEN BAO-JIA, TONG TONG, *et al.* 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene / Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**: 1800136.
- [56] LI LIANG, YANG YONG, YANG LIU-QING, *et al.* 3D hydrangea-like InVO₄/Ti₃C₂T_x hierarchical heterosystem collaborating with 2D/2D interface interaction for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *ChemNanoMat*, 2021, **7(7)**: 815–823.
- [57] WANG MENG, HAN QIU-TONG, ZHOU YONG, *et al.* TiO₂ nanosheet-anchoring Au nanoplates: high-energy facet and wide spectra surface plasmon-promoting photocatalytic efficiency and selectivity for CO₂ reduction. *RSC Adv.*, 2016, **6(85)**: 81510–81516.
- [58] XIONG JUN, DI JUN, XIA JIE-XIANG, *et al.* Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**: 1801983.
- [59] 李景虹. 类水滑石材料的缺陷调控对光催化 CO₂ 还原产物的选择性. *科学通报*, 2019, **64(31)**: 3151–3152.
- [60] LIANG LIANG, LI XIAO-DONG, SUN YONG-FU, *et al.* Infrared light-driven CO₂ overall splitting at room temperature. *Joule*, 2018, **2**: 1004–1016.