

文章编号: 1001-3555(2023)05-0512-10

金属催化剂光热催化 CO₂ 还原的研究进展

赫山林, 王庆庆, 李银辉*

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

摘要: CO₂ 的过量排放导致温室效应对环境的影响越来越严重, 通过电催化、光催化、热催化、光热催化或光电催化将 CO₂ 还原成高附加值的化学品是解决 CO₂ 排放的有效途径. 其中, CO₂ 的光热催化转化是当前的主要研究领域之一. 我们对光热催化进行了总结分类: 热助光、光助热、光驱热和光热协同催化, 并详细介绍相应的催化机理, 总结了金属催化剂用于光热催化 CO₂ 还原的最新研究进展, 最后提出了光热催化面临的挑战与展望.

关键词: 金属催化剂; 光热催化; CO₂ 还原

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.010

世界工业化已进入了新的大环境, 人类对化石燃料的需求和消耗程度达到了前所未有的高度, 化石燃料大规模应用于工业生产中, CO₂ 排放量已经达到历史上的峰值^[1-2]. 由此导致的全球变暖等环境问题, 已经对人类的长远发展造成了严重的负面影响^[3-5].

国际上对于 CO₂ 的处理方式有捕集、封存和化学利用等. 其中, 化学利用是利用催化剂将 CO₂ 催化转化为 CH₄ 和 CH₃OH 等具有高附加值的燃料和有机物, 是对 CO₂ 可持续利用的有效方法. 光催化和热催化是 CO₂ 催化转化的两种主要方法, 光催化中, 电子-空穴对的复合以及对整个太阳光谱的吸收与利用不足而导致的光催化效率低仍然是现在面临的巨大挑战. 热催化技术比其他 CO₂ 处理技术更能有效还原 CO₂, 但其催化还原过程需要消耗大量热能, 能耗高, 因此, 研发 CO₂ 低温催化还原的催化剂一直是热催化领域的重大难题^[6-7].

光热催化是近些年发展起来的一种新型耦合技术, 能够同时解决热催化高能耗和光催化效率低的问题, 是解决 CO₂ 低温催化还原难题的有效途径^[8-10]. 该技术不是热催化与光催化的简单叠加, 而是通过协同作用将太阳能与热能相结合, 进一步提高催化效率^[11-12]. 各种催化剂(无金属和金属基催化剂, 金属/共价有机骨架催化剂等)通过光热催化被开发用于还原 CO₂, 以提高产物的选择性和反应物 CO₂ 的转化率. 截至目前, 光热催化剂主要有两类, 一类是具有光响应和热催化活性的金属氧化物, 另一类是

由贵金属颗粒(或者过渡金属氧化物)和半导体氧化物载体组成的复合催化剂^[13-16].

从光热催化应用于 CO₂ 减排的角度, 将光热催化划分为 4 类, 我们对各种催化方式的机理进行阐述, 列举了金属催化剂应用于光热催化的最新研究成果, 指出了光热催化领域存在的问题, 为以后技术的发展提供指导, 并对该领域的发展方向进行展望.

1 光催化 CO₂ 还原原理

光热催化 CO₂ 还原的机理和光催化 CO₂ 还原的机理有着密切的联系^[17]. 典型的光催化 CO₂ 还原过程, 是在光照条件下, 将吸附在光催化剂上的 CO₂ 还原成 C1 或 C2 以上高附加值化合物. 具体如下: 在光照条件下, 当入射光的能量高于光催化剂的禁带宽度 ($h\nu > E_g$) 时, 光催化剂中处于价带 (VB) 的电子被激发, 发生跃迁, 至导带 (CB) 的位置, 并在 VB 留下空穴, 形成光生电子-空穴对^[18]. 跃迁至 CB 的光生电子向催化剂表面移动, 与吸附在催化剂表面上的 CO₂ 发生还原反应, 与 CO₂ 反应的光生电子数不同生成的产物也不同, 不同反应的具体产物如表 1 所示. 空穴扩散至催化剂表面后, 与水发生氧化反应, 生成氧气. 但是在光生电子跃迁至 CB 过程中, 绝大多数光生电子无法到达 CB 与空穴发生复合, 只有极少部分的光生电子能够到达 CB 处, 与 CO₂ 发生还原反应^[19]. 光催化剂在 CO₂ 光催化还原中起着非常重要的作用, 不同种类的催化剂对调节产物的选择性发挥着极大作用^[20]. TiO₂ 是最早被

收稿日期: 2023-03-09; 修回日期: 2023-04-17.

基金项目: 国家留学基金(202106705005)(China Scholarship Council (202106705005)).

作者简介: 赫山林(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为 CO₂ 的催化还原 (He Shan-lin(1998-), Male, Master Degree Candidate, research interest in CO₂ catalytic reduction).

* 通信联系人, E-mail: liyinhui@hebut.edu.cn.

表 1 光反应过程中 CO₂ 的氧化还原电位

Table 1 Oxidation-reduction potential of CO₂ during photoreaction

Reaction pathway	Potential / V (vs. NHE, pH=7)
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	-1.90
CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ → HCOOH	-0.61
CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ → CO + H ₂ O	-0.53
CO ₂ + 4e ⁻ + 4H ⁺ → HCHO + H ₂ O	-0.48
CO ₂ + 6e ⁻ + 6H ⁺ → CH ₃ OH + H ₂ O	-0.38
CO ₂ + 8e ⁻ + 8H ⁺ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0.24

应用的光催化剂,以成本低、催化效果好等优点一直被大量研究,但 TiO₂ 较大的带隙导致其只能吸收波长小于 380 nm 的紫外光,跃迁中的电子和空穴容易发生复合,导致光催化效率低,因此,需要对 TiO₂ 进行改性^[21],常用的方法有构建异质结^[22]、引入氧气缺陷^[23-24]、离子掺杂^[25-26] 和非金属掺杂^[27-28] 等。

Wang 等^[29] 通过将 Au 沉积在不同暴露面 TiO₂ 纳米晶体上,使 Au/TiO₂ 界面肖特基势垒 (Schottky barrier) 降低,紫外光照射下加速了 TiO₂ 向 Au 辅助催化剂 CB 电子的转移,并在可见光激发下促进热电子从等离子体 Au 向 TiO₂ 的 CB 注入。界面电荷更加快速转移和分离,提高了 CO₂ 还原为 CO 和 CH₄ 的转化率。通过界面工程降低肖特基势垒为合理设计金属-半导体杂化结构的光催化打开了一扇新的窗口。

Peng 等^[30] 制备了掺杂 Pd 和 Mn 的 TiO₂, 在

180 °C 和 3.5 MPa 的条件下, Pd/Mn-TiO₂ 只能生成 C1 产物,而在紫外光照射下主要生成 C2 产物。原因可能是 Pd 和 Mn 在 TiO₂ 位点上的协同作用生成了 C2 产物,其中 Pd 捕获 TiO₂ 上的光生电子,并将其运输到 Mn 上, Mn 使 CO₂ 活化,在特定条件下触发 C—C 键耦合,生成具有高附加值的产物。

除了像 TiO₂ 这样的传统半导体光催化剂外,近年来,研究人员又研发了许多新型光催化剂,如 MOF 复合材料^[31-32]、g-C₃N₄^[33-34]、单原子催化剂^[35-36] 等,但是像电子-空穴对易复合、产物选择性差导致的催化效率不理想的问题依旧存在,因此,需要研发和设计新型的催化材料来解决目前面临的难题。

2 光热催化 CO₂ 还原原理

将热能引入光催化中即光热催化,已经被证明是合理且可行的新技术。光热催化是迅速发展起来的一种新型光和热催化耦合技术,将太阳能和热能耦合,同时解决热催化高能量消耗和光催化效率低的问题,达到 CO₂ 减排的目的^[37-38]。光热催化并不是像数学加和一样简单的叠加方法,而是通过光与热之间的协同效应达到提高催化效率目的之方法。然而,光热催化是一个复杂的过程,目前对光热催化 CO₂ 的定义尚未明确,已报道的综述中对光热催化的分类并不相同。根据驱动力对反应作用的差异,我们将光热催化过程分为下面 4 类反应 (如图 1 所示): (1) 在光催化反应中引入热源,即热辅助光催化

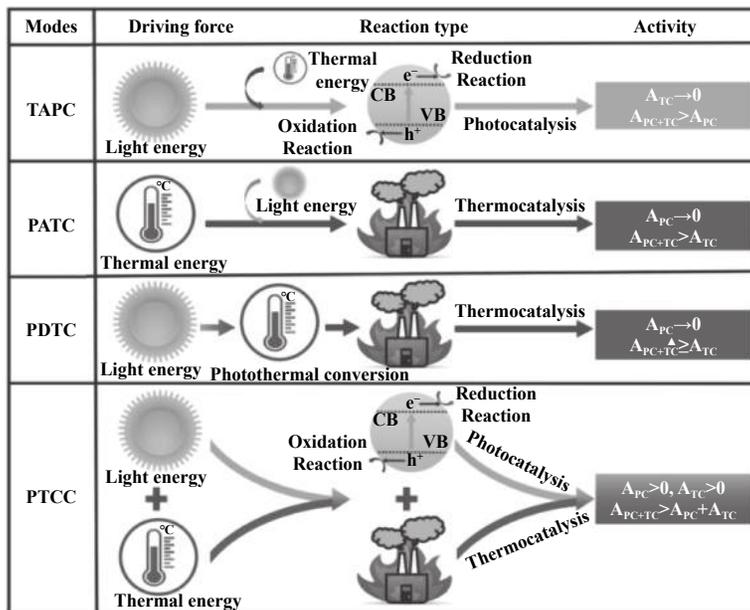


图 1 光热协同模式图^[39]

Fig.1 Photothermal synergy mode diagram^[39]

过程 (TAPC); (2) 在热催化反应中引入光照, 即光辅助热催化过程 (PATC); (3) 以阳光作为唯一热源驱动热催化, 即光驱热催化过程 (PDTC); (4) 光催化与热催化发挥相同比重的作用, 即光热协同催化过程 (PTCC).

光热技术的主要优势之一是它能更加有效地吸收太阳光, 包括吸收那些不足以激发光化学反应的低能红外光. 由于催化剂材料被局部加热, 这种技术可以在相对温和的条件下实现 CO_2 的催化还原, 因此, 光热技术提供了一种很有应用前景的 CO_2 催化还原技术^[40].

2.1 热助光催化

热助光催化过程中起主导作用的是光催化, 呈现出明显的光化学特性, 在此基础上引入热能, 热能可以由光热催化剂的光热转换效应提供, 也可由外加热源提供, 但是这些热能只是辅助促进光催化过程, 而不是驱动热催化反应^[41]. 对于热助光催化过程, 热辅助的作用贯穿于整个反应过程, 主要有两个方面. 一是强化传递过程. 首先, 在适当的热激活下, 光生电子向催化剂 CB 发生二次跃迁, 在一定程度上抑制电子与空穴对的复合, 同时加快载流子的迁移率. 此外, 温度的升高使吸热反应更易发生, 反应物和生成物的扩散速度得到提高. 另一个是表面反应的加速. 包括 CO_2 的活化, 某些中间体的形成和产物的解吸. 此外, 在某些光催化 CO_2 还原中, 一些独特的热反应步骤也需要高温, 例如 H_2 在 Pt/TiO_2 上的热强化解离反应可以增加 CH_4 的产量和选择性, 但是热能的引入对反应的影响是相对的, 引入过多的热能, 会导致热力学的抑制作用大于动力学的促进作用, 降低反应的催化效率^[42].

Yin 等^[43] 设计了一种高导电性黑色 TiO_2 光催化剂, 其独特的晶核-非晶壳结构和大量表面氧空位有利于 CO_2 的高效吸附和活化, 该催化剂具有 74% 的 CH_4 选择性和良好的光稳定性. Dong 等^[44] 发现 Pt NPs 在 CO_2 光催化还原活性和选择性方面具有明显的尺寸效应, 通过将 Pt NPs 支撑于 TiO_2 - SiO_2 多孔材料上 (HTSO) 制成 PHTSO 光催化剂, 经过实验对比发现较大的 Pt NPs 由于其较高的表面位点比例获得较高的 CH_4 选择性, PHTSO 样品中 Pt NPs 粒径为 7.0 nm 时 CH_4 选择性最大, 为 79.1%. Yu 等^[45] 重新研究了 Pt/TiO_2 这组经典光催化剂, 以无序 $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}$ 为例, 在 25 °C 的条件下进行光催化, CO_2 的转化效果并不明显, 然而, 把体系温度升至 120 °C

时, CO_2 的转化率提高了 155 倍, 对 CH_4 的选择性达到 87.5%. 经过分析认为由表面无序引起的 $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}$ 界面电荷分离得到了改善, 热辅助加速了 Pt NPs 附近 H_2 的消耗, 同时二者之间的协同作用也是 CO_2 转化率提高和 CH_4 选择性提高的重要原因, 所制备的改性 Pt/TiO_2 上 Pt 的分散模式和 $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}$ 的反应原理分别如图 2 (a) 和图 2 (b) 所示.

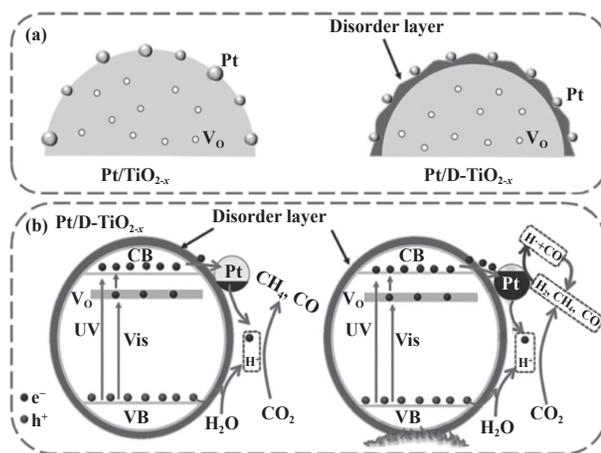


图 2 Pt/TiO_2 催化剂的热辅助光催化 CO_2 还原 (a) 不同改性后 Pt 在 Pt/TiO_2 上的分散模式; (b) $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}$ PC 和 PTC 原理图^[45]

Fig.2 Thermally-assisted photocatalytic CO_2 reduction over the Pt/TiO_2 catalyst

(a) Modes of Pt-dispersion on Pt/TiO_2 based on different modifications; (b) Schematic diagram of PC and PTC over $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}$ ^[45]

单原子催化剂因为具有高选择性、高稳定性和高活性, 且可以循环使用等特点, 而受到广泛关注. 最近 10 年, 通过在不同种类的载体上负载单原子催化剂进行 CO_2 催化还原获得了连续性突破^[46]. Cai 等^[47] 采用简单的 DP 法成功将贵金属单原子 Ru 负载到 CdS 纳米棒上. 该纳米棒在紫外-可见-红外光 (UV-Vis-IR) 照射下, 由于 UV-Vis 诱导的光催化作用和 IR 诱导的热效应, 对 CH_4 的选择性高达 97.6%. 由于光热效应的存在, 催化剂的表层温度达到 237 °C, 可见, 催化剂温度的提高也是催化活性增强的重要因素之一. 在 CdS 上引入单原子 Ru 提高了催化剂对 CO_2 分子的吸附能力, 促进了 CdS 上载流子的分离, 有利于 CO_2 向 CH_4 的转化. 该研究不仅证实了贵金属 Ru 的负载可以调节产物的选择性, 而且为提高太阳光利用率, 改善催化活性提供了一种新策略.

2.2 光助热催化

光助热催化的主要驱动力是热, 光可以通过一

些方式帮助增强热催化活性, 包括通过电子弛缓和非辐射复合提高催化剂表面局部温度, 降低热催化的表观活化势垒, 通过光激发催化活性位点, 促进热催化的速率决定步骤等. 光助热催化的优点如下: (1) 利用光热效应加热催化剂表面, 减少不必要的加热输入, 节约能源; (2) 光可以促进反应物的活化, 提高反应速率和产物选择性^[48].

Lin 等^[49]首次将紫外光引入 Ru/TiO₂ 上的费托合成 (FTS) 体系中, 发现在 150~220 °C 范围内, 紫外光照射下比黑暗条件下更有利于 CO 的甲烷化. 在相同温度 (220 °C) 下, Ru/TiO₂ 催化剂的热催化 CO 转化率仅为 65%, 在紫外光照射下迅速提高到 100%. 研究人员提出, 在紫外光的照射下, TiO₂ 上的光生电子可以转移到 Ru 位上, 从而提高 Ru 位表面电子密度, 促进 CO 在 Ru 位上的吸附和活化. 这一开创性的研究启发了随后的光热 FTS 反应. 近些年, Lin 等^[50]又发现通过修饰载体来改善载体金属催化剂的吸光性能, 会改善其热催化反应的光辅助效果.

核壳结构是一种复合纳米结构, 由一个内芯材料和外围的壳材料构成, 每个壳材料都具有纳米尺度的结构或成分特征. 核壳结构优异的热稳定性和耐烧结性, 使它们非常适合应用于 CO₂ 的重整和 CO₂ 甲烷化等反应^[51]. Bian 等^[52]使用盐熔法取代了较为麻烦的有机溶剂溶液法, 将 CsPbBr₃ 与二维 C₃N₄ 层精心包裹, 构成了用于光辅助热催化 CO₂ 还原的核壳异质结. 结果发现, 在纯热催化条件下, *m*-CN@CsPbBr₃ 以 CO₂ 和 H₂O 为反应物, 将 CO₂ 还原为 CO, 随着光照的引入, *m*-CN 和 CsPbBr₃ 的能带发生偏移, 两种材料的紧密接触会在界面处产生能带弯曲. 然后, 形成一个内置的电场, 使 *m*-CN 和 CsPbBr₃ 分别成为正电荷和负电荷中心. 此外, 这种异质结独特的 CB/VB 结构导致了 *m*-CN(空穴) 和 CsPbBr₃(电子) 的极性表面. 这个内置的电场也将促进光生电子的迁移, 从而抑制电子-空穴对的复合, CO₂ 还原速率分别是纯热催化和光催化的 2.3 倍和 8.4 倍. 此项工作是首次通过固相反应制备 CsPbBr₃ 材料应用于光助热催化, 由于 *m*-CN 的包裹, *m*-CN@CsPbBr₃ 表现出良好的水稳定性, 光助热催化提高了 CO₂ 转化为 CO 的产率, 这拓展了一般卤化物钙钛矿应用于光助热催化 CO₂ 还原的可能性.

逆水煤气变换反应 (RWGS) 是在热催化的条件下, 将 CO₂ 转化为醇、烯烃等高附加值燃料的关键步骤, 在其缩合机理中, HCOO*、*COOH 分别是

生产 CH₃OH 和 CO 的主要竞争中间体. Chen 等^[53]制备了 Co 修饰的 Pt@UiO-66-NH₂(Pt@UiO-66-NH₂(Co)) 催化剂, 在原先热催化的条件下 (240 °C、1.5 MPa), 引入光照辅助催化, 配体中的 -NH₂ 吸收光子并在光照射下产生电子-空穴对. 接下来, Pt@UiO-66-NH₂(Co) 的最低未占轨道上的光生电子在 MOF-Pt 肖特基势垒和 Co 位的驱动下, 可以同时迁移到 Pt 位, 促进 *HCOO 的形成, 使 RWGS 反应向 HCOO* 途径转化, 进而生成 CH₃OH, 空时产率为 1 916.3 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, CH₃OH 的选择性为 74.8%, 是单一热催化条件下的 7.8 倍.

2.3 光驱热催化

利用阳光作为唯一的热源, 通过光热效应使催化剂达到热催化 CO₂ 还原的反应温度, 称为光驱热催化 CO₂ 还原. 其本质上依旧是热催化驱动, 但其进步之处在于使用太阳能取代高能耗的外加热源. 光驱动热的实现主要有两种方式: (1) 黑色或深色催化剂利用阳光引起晶格振动, 从而吸收光子能量并以热能的形式释放出来; (2) Au、Ag 这类等离子金属纳米粒子在光的照射下将能量传递到晶格中, 并以热的形式消散, 使光能迅速转化为热能. 前者是光热效应最基本的表现, 后者则是产生热量和高能热电子, CO₂ 和 H₂O 分子被高能热电子激活, 产生的热量有利于催化反应的进行^[54].

2.3.1 光热效应诱导光驱热催化

传统光热反应主要使用 UV-Vis, 太阳光谱中的红外光并没有被完全利用, 为了尽可能扩大太阳光谱的利用, 目前学者们主要有两个思路: (1) 通过开发超窄带隙半导体催化剂, 增加光响应范围, 在红外光谱范围内激发载流子. 但由于红外光能量较低, 不足以激发载流子, 窄带隙会大大增加电子-空穴复合, 导致催化能力下降. 因此, 红外光催化技术的发展非常困难; (2) 利用红外光的热效应实现光热转换. 这种设计有效避开了开发窄带隙半导体的障碍, 也不是直接利用红外光激发载流子, 而是通过光热效应来利用红外光谱的能量, 实现全太阳光谱光热催化^[55]. 这其中的光热效应是由于催化剂在可见光-红外光的照射下引起晶格振动, 将光子能量转换为热能.

Sun 等^[56]将商用 TiO₂ 作为 Au NPs 的载体, 采用常规沉积-沉淀法与太阳能技术相结合, 制得 Au/TiO₂ 复合催化剂, 在全太阳光谱照射下还原 CO₂, 利用 UV-Vis 进行光激发等离子纳米材料的热载流

子, 红外光进行光热转换, 使光能与热能协同促进 CO_2 转化. 结果表明, 在模拟光照下, 3 h 后 CO_2 转化率达 6.35%, Au/TiO₂ 比 TiO₂ 能更好地分离和运输光生载流子, 这是由于局部表面等离子体共振效应 (LSPR) 在集中的全太阳光谱照射下加热纳米催化剂, 光热效应加速了甲酸酯和醋酸酯等中间产物的形成, 从而提高了催化速率.

Li 等^[57] 以 MIL-125(Ti) 为模板, 负载 Ni NPs, 在红外光照射下进行光热催化 CO_2 加氢反应. Ni NPs 分布均匀、尺寸小, 对 CO_2 具有良好的吸附能力, 强的红外光吸收能力意味着高效的光热转换能力, 与 UV-Vis 相比, IR 是提供热能并促进高效光热 CO_2 甲烷化的最佳光源. 此外, Ni 与 TiO₂ 的强相互作用促进 Ni/TiO₂ 上 Ti³⁺ 和氧空位 (Vo) 的形成, 充足的表面氧空位和强的气体吸附能力是 Ni/TiO₂ 催化 CO_2 甲烷化性能优异的原因. 实验结果显示, Ni/TiO₂ 对 CH₄ 的选择性接近 100%, 产率高达 271.9 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 催化稳定性至少保持 48 h. 此项工作为合成 MOF 衍生的高效光热 CO_2 甲烷化催化剂提供了可行的策略.

2.3.2 LSPR 诱导光驱热催化

等离子金属因在材料中结合捕光、热载流子激发、光热转换和表面催化反应的独特能力, 使其在催化各种反应方面具有广阔的应用前景. 等离子金属纳米粒子通过太阳光照射时, 当入射光子的频率和电子固有频率相匹配产生强局域电场, 导致光吸收范围大大增加, 被称为 LSPR 效应^[58]. 此外, LSPR 还包括由辐射弛豫或非辐射弛豫 (电子-电子碰撞和电子-空穴对复合) 组成的弛豫过程的发生. 高能热电子可以通过非辐射能量耗散途径产生, 随后热电子有效地转移到界面半导体的 CB, 半导体与金属界面形成肖特基势垒, 阻止热电子回流, 延长了热电子和积聚在半导体 CB 中的电子寿命, 有利于 CO_2 的还原. 而非辐射衰变也可以通过电子-声子散射产生局部加热, 然后将热量散发出去, 从而提高光热催化过程的温度^[59-60]. LSPR 效应的优点在于释放高能热电子和提供热量同时进行, 从而有效激活非极性分子, 因此, 利用 LSPR 效应对全太阳光谱的光热催化是一种改进. 在已知的金属中, Au、Ag、Cu 的 LSPR 效果最好, 除此之外, VIII 族金属对多种反应具有优秀的 LSPR 催化活性.

2014 年, Ye 团队^[61] 报道了在 Al₂O₃ 上支撑的 VIII 族金属可以收获全光谱光能, 将 CO_2 光热转化为

CH₄. 在光照下, 几乎所有催化剂的温度都达到了约 300~400 °C, 比纯 Al₂O₃ 载体的温度高出约 200 °C, 这表明 VIII 族金属的光热转换是有效的. 2016 年, Ye 团队^[62] 首次报道了紫外光诱导铁的 LSPR 在高温下活化 CO_2 , 制作了一种新型核壳杂化体 Fe@C, 该杂化体有效地将光收集和催化功能结合在一起. Vis 和 NIR 光谱的强烈吸附使 Fe@C 的局部温度显著提高, 从而驱动反应.

最近, Jiang 等^[63] 在 Au/TiO₂/W₁₈O₄₉ 等离子体异质结构上提出并实现了等离子体活性“热点”约束光催化 CO_2 还原的新思路. 利用金属 Au 和相邻非金属 W₁₈O₄₉ 组分之间的等离子体耦合, 将等离子体异质结中富集的 Au/TiO₂/W₁₈O₄₉ 三明治状结构作为活跃的“热点”. 在反应温度为 37 °C 的光催化 CO_2 还原过程中, 这些活性“热点”不仅能收集入射光产生高能热电子, 还能通过其异质界面区域的双异质活性位 (Au-O-Ti 和 W-O-Ti) 吸附 CO 和质子的中间产物. 这样, 热电子、CO 和质子同时被限制在等离子体活跃的“热点”中, 加速 CO 的质子化, 从而获得了较高的光催化活性, CH₄ 产率约为 35.55 μmol·g⁻¹·h⁻¹, CH₄ 选择性约为 93.3%.

虽然光驱动热催化为光热催化提供了一种创新的思路, 但是光驱动热催化 CO_2 还原依旧存在不足之处, 它在很大程度上依赖单独的热反应作用, 而光的作用集中于热源, 光与热之间缺乏有机耦合, 因此在未来应该重视光与热耦合机理的研究.

2.4 光热协同催化

光和热都是反应的驱动力, 其中光直接驱动光催化, 热驱动热催化, 二者之间的协同作用比单个光催化和热催化之和有显著的提高, 表现为催化活性和目标产物选择性的增强. 协同效应降低了反应所需的温度, 从而降低了能耗, 催化剂耐久性得到提高, 从而提高了催化剂的使用寿命. 在全太阳光谱的光热催化中, 光热催化剂可以有效地利用 UV-Vis 激发光生载流子, 同时利用 Vis-IR 的热效应提供热量. 这部分热量来自于将光子能量转化为热量的光热效应, 也可以由 LSPR 效应提供. 催化剂较高的表面温度可以促进中间体和电荷的转移和转运, 有效地激活氧空位 (Vo) 等活性位点的活化, 热能有助于越过活化势垒^[64]. 在光热催化剂中, 可能同时存在光反应和热反应的活性位点, 催化剂表面的温度足以驱动热反应, 因此, 二者可以同时存在于反应体系中, 光反应和热反应之间的光生电子和反应基团相

互耦合促进, 从而实现光催化和热催化在同一反应时间和空间内的原位协同, 从而提高目标产物的产率. 因此, 不同于热助光催化和光助热催化, 光热协同催化 CO₂ 还原是在光和热的双重刺激下同时进行的^[65].

Wang 等^[66]首次在新型 Cs₃Sb₂I₉ 钙钛矿上实现了光热协同催化 CO₂ 还原(图 3), 首先通过热激发诱导 I 缺陷活性位点, 然后利用 I 缺陷位点和光激发的协同作用诱导电子转移. Cs₃Sb₂I₉ 光催化剂在

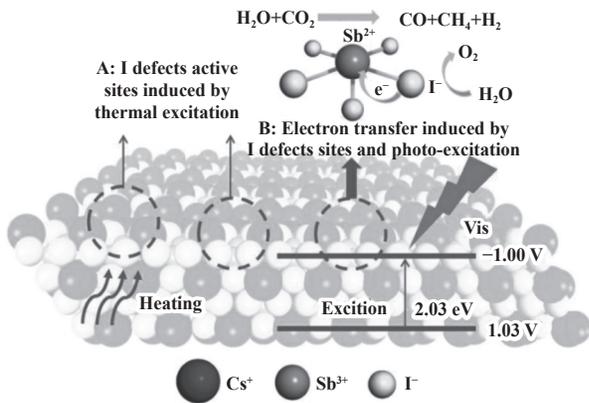


图 3 Cs₃Sb₂I₉ 光催化剂光热协同催化 CO₂ 还原机理研究^[66]

Fig.3 Mechanism of photothermal synergistic catalysis CO₂ reduction in the Cs₃Sb₂I₉ photocatalyst^[66]

光照刺激下, I⁻ 失去一个电子成为 I 自由基氧化活性位点, 同时电子转移到 Sb³⁺ 上形成还原活性位点. I 自由基氧化活性位点可将 H₂O 氧化为 O₂, Sb²⁺ 中的电子作为还原活性位点可将 CO₂ 还原为 CO 和 CH₄, 并与 H₂O 还原产生的 H₂ 一起, 使 CO₂ 和 H₂O 高效转化为太阳能燃料. 结果表明, Cs₃Sb₂I₉ 光催化剂热激发产生的缺陷活性位点和光激发电子共同作用增强了 CO₂ 还原反应的活性, 表现出光热协同的催化作用. 此项研究充分体现了光热协同中光热耦合的作用机制, 具有代表性.

合金化为开发具有独特性能的新型催化剂提供了可能性, 单一的金属易发生氧化, 通过使用双金属合金体系可以有效地实现 CO₂ 向 C₂ 产品的转化. Li 等^[67]用 AuCu 合金纳米颗粒负载于 g-C₃N₄ 纳米片上, 制得的复合催化剂用于将 CO₂ 光热还原成 CH₃CH₂OH. 在 120 °C 的条件下, 1.0%(质量分数) Au-Cu/g-C₃N₄ 时光热催化活性最佳, 复合催化剂对乙醇的产率和选择性分别是 0.89 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 和 93.1%, 所得结果明显好于单一光催化或单一热催化. 合金中 Au 表面的电子向 Cu 转移, 使 Cu 上有

过量的负电荷聚集, Au 表面的正电荷促进 CO₂ 分子的吸附, 聚集的负电荷促进了 Cu 表面形成 CO₂⁻ 和 *CO 中间体. 金属与 g-C₃N₄ 之间存在强相互作用, 加速了光生电荷的转移, 外加热源升高了体系的温度, 增强了分子热运动, 产生了光催化与热催化的协同作用, 促进 *CO 形成 C—C 偶联, 从而提高 CH₃CH₂OH 的产率. 研究表明, 热能与光子能量的耦合极大地提高了光催化还原 CO₂ 转换效率.

He 团队^[68]成功合成了一系列不同化学计量比的 Pd_xNi_y 金属纳米晶体, 并且开发了一种新的部分涂层策略, 将 Pd_xNi_y 纳米晶体用反向微乳液法部分包覆在 SiO₂ 层上, 以应对光热催化中局部温度较高导致的催化剂稳定性差的问题. 经过比较不同的 Pd_xNi_y-SiO₂ 催化剂在 RWGS 反应中的性能测试, Pd₄Ni₁-SiO₂ 催化剂表现出理想的 CO 选择性, 接近 100%, 其中, SiO₂ 涂层具有优异的热稳定性, 对双金属纳米晶体起到了分散和稳定作用, Ni 的引入提高了催化剂的光吸收和光热转换性能, 提高了 CO₂ 转化为 CO 的活性, Pd 的加入有助于 CO 从催化剂表面的解吸, 提高了催化剂的选择性.

Tang 等^[69]制备了 Ir-CoO/Al₂O₃ 催化剂光热催化 CO₂ 还原为 CH₄, 其中 CoO 纳米颗粒在杂化过程中发挥着双重作用, 通过形成紧密的 Ir-CoO 界面, 加速光诱导载流子的产生和运输, 并作为“纳米加热器”迅速提高活性位点周围的局部温度, 有利于 CO₂ 分子的吸附和活化. Al₂O₃ 纳米片具有较高的热稳定性, 可以有效防止 Ir-CoO 活性中心在反应过程中的团聚, 从而保证了复合催化剂的耐久性. 结果表明, 由于光照的作用, 在 250 °C 环境压力下, 在 0.16% Ir-CoO/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 的选择性高达 92%. 该研究提出了一种在温和条件下高效转化 CO₂ 的新型催化剂.

3 结论与展望

CO₂ 的光热催化转化成为当前的研究热点. 我们综述了光热催化的 4 种分类, 分别是热助光催化、光助热催化、光驱热催化以及光热协同催化, 介绍了相对应的催化机理并列举了金属催化剂应用于光热催化的最新研究成果. 主要结论如下:

(1) 光热催化是一种实现 CO₂ 减排的有效方法. 全太阳能光谱光热催化为缓解温室效应和能源危机提供了新思路: 利用 UV-Vis 激发载流子, IR 提供热能, 实现了对太阳光谱的完全利用;

(2) 4类光热催化过程分类的依据是驱动力用于反应的差异, 热助光催化, 由光主导, 热辅助, 热能由光热效应或外加热源提供; 光助热催化, 热主导, 光辅助; 光驱热催化, 由光致热完全驱动反应; 光热协同催化由光、热共同驱动反应。

虽然光热催化有非常广阔的发展前景, 但是依旧存在一些挑战限制着其广泛应用:

(1) 光热催化的潜在机理仍然不明确, 无法区分和量化其潜在的协同机制, 这使得光热催化没有一个明确的分类标准, 从而导致当前大多数人对光热催化的认知不全. 相信在不久的将来, 随着对机理的深入探究, 光热催化的应用领域必将更加广泛;

(2) 当前大多数研究中光热催化 CO_2 转化率不足 10%, 这是其与传统热催化工艺相比, 竞争力低的主要原因. 对此, 开发性能优良的新型金属催化剂, 比如 VIII 族金属, 设计优化催化剂的材料和结构以实现更高的产物选择性和转化率是将来的重点研究方向;

(3) 当前针对光热催化 CO_2 的产物主要为 CO 、 CH_4 等低价值产物, 一些高附加值产物, 如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 C_2H_4 等 C_{2+} 产物的生成依然十分困难, 因此要重视对高附加值还原产物光热催化剂的设计。

参考文献:

- [1] Xu S H, Shen Q, Zheng J G, *et al.* Advances in biomimetic photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**(31): e2203941.
- [2] a. Wang L X, Wang L, Xiao F S. Tuning product selectivity in CO_2 hydrogenation over metal-based catalysts[J]. *Chem Sci*, 2021, **12**(44): 14660–14673.
b. 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO_2 reduction(一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂应用于 CO_2 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 43–52.
c. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- [3] Gao W L, Liang S Y, Wang R J, *et al.* Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(23): 8584–8686.
- [4] Becerra J, Gopalakrishnan V N, Quach T A, *et al.* Enhancing CO_2 photoreduction over ZIF-based reticular materials by morphology control of Au plasmonic nanoparticles[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2022, **6**(2): 449–457.
- [5] Wang Z Q, Yang Z Q, Kadirova Z C, *et al.* Photothermal functional material and structure for photothermal catalytic CO_2 reduction: Recent advance, application and prospect[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, **473**: 214794.
- [6] Yang C S, Liu S H, Wang Y N, *et al.* The interplay between structure and product selectivity of CO_2 hydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(33): 11242–11247.
- [7] Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* Advances in photothermal catalytic carbon dioxide reduction reactors(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.
- [8] Cook T R, Dogutan D K, Reece S Y, *et al.* Solar energy supply and storage for the legacy and non legacy worlds[J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6474–6502.
- [9] Zapater D, Lasobras J, Soler J, *et al.* Counteracting SAPO-34 catalyst deactivation in MTO process using a two zone fluidized bed reactor: Reactor testing and process viability[J]. *Catal Today*, 2021, **362**: 155–161.
- [10] Dadi R K, Daya R, Kumar A, *et al.* A modeling and experimental study on hydrothermal aging deactivation of NO oxidation activity on Pt-Pd catalyst[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **283**: 119655.
- [11] Yang Y, Zhao S H, Cui L F, *et al.* Recent advancement and future challenges of photothermal catalysis for VOCs elimination: From catalyst design to applications[J]. *Green Energy Environ*, 2022, **8**(3): 654–672.
- [12] Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.
- [13] Zhang X D, Chen J F, Jiang S T, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of gaseous toluene and liquid tetracycline by anatase/rutile titanium dioxide with heterophase junction derived from materials of Institut Lavoisier-125(Ti): Degradation pathway and mechanism studies[J]. *J Coll Interf Sci*, 2021, **588**: 122–137.

- [14] Li X L, Chang H W, Zeng L J, *et al.* Numerical analysis of photothermal conversion performance of MXene nanofluid in direct absorption solar collectors[J]. *Energy Convers Manag*, 2020, **226**: 113515.
- [15] Yang R T, Li D, Salazar S L, *et al.* Photothermal properties and photothermal conversion performance of nano-enhanced paraffin as a phase change thermal energy storage material[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2021, **219**: 110792.
- [16] Lv T, Wang B Q, Wang R. An overview of enabling catalysts for carbon dioxide conversion aiming at the two-carbon target[J]. *Aerosol Air Qual Res*, 2022, **22**(8): 220227.
- [17] Hong J N, Xu C Y, Deng B W, *et al.* Photothermal chemistry based on solar energy: From synergistic effects to practical applications[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**(3): e2103926.
- [18] Gong E, Ali S, Hiragond C B, *et al.* Solar fuels: Research and development strategies to accelerate photocatalytic CO₂ conversion into hydrocarbon fuels[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, **15**(3): 880–937.
- [19] Li K, Peng B, Peng T Y. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(11): 7485–7527.
- [20] Fu J W, Jiang K X, Qiu X Q, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J]. *Mater Today*, 2020, **32**: 222–243.
- [21] Xiong Z, Lei Z, Li Y Z, *et al.* A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Photochem Photobiol C*, 2018, **36**: 24–47.
- [22] Wen X J, Shen C H, Fei Z H, *et al.* Recent developments on AgI based heterojunction photocatalytic systems in photocatalytic application[J]. *Chem Eng J*, 2020, **383**: 123083.
- [23] Li Z Z, Wang S J, Wu J X, *et al.* Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2022, **156**: 111980.
- [24] Li R J, Luan Q J, Dong C, *et al.* Light-facilitated structure reconstruction on self-optimized photocatalyst TiO₂@BiOCl for selectively efficient conversion of CO₂ to CH₄[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **286**: 119832.
- [25] Yuan W T, Zhu B E, Fang K, *et al.* In situ manipulation of the active Au-TiO₂ interface with atomic precision during CO oxidation[J]. *Science*, 2021, **371**(6528): 517–521.
- [26] Cheng Y, Gao J Z, Shi Q W, *et al.* In situ electrochemical reduced Au loaded black TiO₂ nanotubes for visible light photocatalysis[J]. *J Alloys Compd*, 2022, **901**: 163562.
- [27] Piątkowska A, Janus M, Szymański K, *et al.* C-, N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A review[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(1): 144.
- [28] Huang J, Dou L, Li J Z, *et al.* Excellent visible light responsive photocatalytic behavior of N-doped TiO₂ toward decontamination of organic pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **403**: 123857.
- [29] Wang A, Wu S J, Dong J L, *et al.* Interfacial facet engineering on the Schottky barrier between plasmonic Au and TiO₂ in boosting the photocatalytic CO₂ reduction under ultraviolet and visible light irradiation[J]. *Chem Eng J*, 2021, **404**: 127145.
- [30] Peng T, Wang K, He S H, *et al.* Photo-driven selective CO₂ reduction by H₂O into ethanol over Pd/Mn-TiO₂: Suitable synergistic effect between Pd and Mn sites[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(6): 2261–2272.
- [31] Chen Y, Wang D K, Deng X Y, *et al.* Metal-organic frameworks (MOFs) for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(21): 4893–4904.
- [32] Li D D, Kassymova M, Cai X C, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, **412**: 213262.
- [33] Wang C C, Yi X H, Wang P. Powerful combination of MOFs and C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **247**: 24–48.
- [34] Lu L L, Xu X X, An K L, *et al.* Coordination polymer derived NiS@g-C₃N₄ composite photocatalyst for sulfur vacancy and photothermal effect synergistic enhanced H₂ production[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, **6**(9): 11869–11876.
- [35] Xue Z H, Luan D Y, Zhang H B, *et al.* Single-atom catalysts for photocatalytic energy conversion[J]. *Joule*, 2022, **6**(1): 92–133.
- [36] Wei Z X, Zhu Y T, Liu J Y, *et al.* Recent advance in single-atom catalysis[J]. *Rare Metals*, 2021, **40**(4): 767–789.
- [37] Wang Z J, Song H, Liu H M, *et al.* Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: Status and prospects[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(21): 8016–8035.
- [38] Wei L F, Yu C L, Yang K, *et al.* Recent advances in VOCs and CO removal via photothermal synergistic

- catalysis[J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(7): 1078–1095.
- [39] Ma R, Sun J, Li D H, *et al.* Review of synergistic photo-thermo-catalysis: Mechanisms, materials and applications[J]. *Inter J Hydrog Energy*, 2020, **45**(55): 30288–30324.
- [40] Ghossoub M, Xia M K, Duchesne P N, *et al.* Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, **12**(4): 1122–1142.
- [41] Cheng C C, Wang J N, Guo X S, *et al.* Thermal-assisted photocatalytic H₂ production over sulfur vacancy-rich Co_{0.85}Se/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S nanorods under visible light[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **557**: 149812.
- [42] Sun M Y, Zhao B H, Chen F P, *et al.* Thermally-assisted photocatalytic CO₂ reduction to fuels[J]. *Chem Eng J*, 2021, **408**: 127280.
- [43] Yin G H, Bi Q Y, Zhao W, *et al.* Efficient conversion of CO₂ to methane photocatalyzed by conductive black titania[J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(23): 4389–4396.
- [44] Dong C Y, Lian C, Hu S C, *et al.* Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over platinum nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 1252.
- [45] Yu F, Wang C H, Ma H, *et al.* Revisiting Pt/TiO₂ photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(13): 7000–7010.
- [46] Cheng N C, Zhang L, Doyle D K, *et al.* Single-Atom catalysts: From design to application[J]. *Electrochem Energ Rev*, 2019, **2**(4): 539–573.
- [47] Cai S C, Zhang M, Li J J, *et al.* Anchoring single-atom Ru on CdS with enhanced CO₂ capture and charge accumulation for high selectivity of photothermocatalytic CO₂ reduction to solar fuels[J]. *Solar RRL*, 2020, **5**(2): 2000313.
- [48] Du S H, Bian X A, Zhao Y X, *et al.* Progress and prospect of photothermal catalysis[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2022, **38**(3): 723–734.
- [49] Lin X H, Yang K, Si R R, *et al.* Photo-assisted catalytic methanation of CO in H₂-rich stream over Ru/TiO₂[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **147**: 585–591.
- [50] Lin L L, Wang K, Yang K, *et al.* The visible-light-assisted thermocatalytic methanation of CO₂ over Ru/TiO_{(2-x)N_x}[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **204**: 440–455.
- [51] Das S, Perez R J, Gong J, *et al.* Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(10): 2937–3004.
- [52] Bian H, Li D, Wang S Y, *et al.* 2D-C₃N₄ Encapsulated perovskite nanocrystals for efficient photo-assisted thermocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chem Sci*, 2022, **13**(5): 1335–1341.
- [53] Chen J M, Wang Y J, Wang F L, *et al.* Photo-induced switching of CO₂ hydrogenation pathway towards CH₃O H production over Pt@UiO-66-NH₂(Co)[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **2023**: e202218115.
- [54] Wang Z Q, Yang Z Q, Fang R M, *et al.* A State-of-the-art review on action mechanism of photothermal catalytic reduction of CO₂ in full solar spectrum[J]. *Chem Eng J*, 2022, **429**: 132322.
- [55] Liu D L, Xu Y, Sun M Y, *et al.* Photothermally assisted photocatalytic conversion of CO₂-H₂O into fuels over a WN-WO₃ Z-scheme heterostructure[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(3): 1077–1083.
- [56] Sun F, Xing X L, Hong H, *et al.* Concentrated full-spectrum solar-driven CO₂ reduction with H₂O to solar fuels by Au nanoparticle-decorated TiO₂[J]. *Energy Fuels*, 2022, **36**(12): 6433–6444.
- [57] Li Q, Gao Y X, Zhang M, *et al.* Efficient infrared-light-driven photothermal CO₂ reduction over MOF-derived defective Ni/TiO₂[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **303**: 120905.
- [58] Luo S Q, Ren X H, Lin H W, *et al.* Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: Current status and prospects[J]. *Chem Sci*, 2021, **12**(16): 5701–5719.
- [59] Meng X G, Liu L Q, Ouyang S X, *et al.* Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: From semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photo-thermocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(32): 6781–6803.
- [60] Li Y, Li R Z, Li Z H, *et al.* Recent advances in photothermal CO_x conversion[J]. *Solar RRL*, 2022, **6**(10): 2200493.
- [61] Meng X G, Wang T, Liu L Q, *et al.* Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(43): 11478–11482.
- [62] Zhang H B, Wang T, Wang J J, *et al.* Surface-plasmon-enhanced photodriven CO₂ reduction catalyzed by metal-organic-framework-derived iron nanoparticles encapsulated by ultrathin carbon layers[J]. *Adv Mater*,

- 2016, **28**(19): 3703–3710.
- [63] Jiang X Y, Huang J D, Bi Z H, *et al.* Plasmonic active "hot spots"-confined photocatalytic CO₂ reduction with high selectivity for CH₄ production[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(14): e2109330.
- [64] Gan Z X, Wu X L, Meng M, *et al.* Photothermal contribution to enhanced photocatalytic performance of graphene-based nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(9): 9304–9310.
- [65] Nair V, Munoz-batista M J, Fernandez-garcia M, *et al.* Thermo-photocatalysis: Environmental and energy applications[J]. *ChemSusChem*, 2019, **12**(10): 2098–2116.
- [66] Wang Y Y, Zhou Q X, Zhu Y F, *et al.* High efficiency reduction of CO₂ to CO and CH₄ via photothermal synergistic catalysis of lead-free perovskite Cs₃Sb₂I₉ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **294**: 120236.
- [67] Li P Y, Liu L, An W J, *et al.* Ultrathin porous g-C₃N₄ nanosheets modified with AuCu alloy nanoparticles and C—C coupling photothermal catalytic reduction of CO₂ to ethanol[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **266**: 118618.
- [68] Zhu Z J, Hu X, An X D, *et al.* Photothermal catalytic CO₂ hydrogenation with high activity and tailored selectivity over monodispersed Pd-Ni nanoalloys[J]. *Chem Asian J*, 2022, **17**(24): e202200993.
- [69] Tang Y X, Zhao T T, Han H C, *et al.* Ir-CoO active centers supported on porous Al₂O₃ nanosheets as efficient and durable photo-thermal catalysts for CO₂ conversion[J]. *Adv Sci*, 2023, **10**(15): e2300122.

Research Progress of Photothermal Reduction of CO₂ Catalyzed by Metal Catalysts

HE Shan-lin, WANG Qing-qing, LI Yin-hui*

(College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Excessive emissions of CO₂ lead to an increasingly serious environmental impact of the greenhouse effect. The reduction of CO₂ into high value-added chemicals through electrocatalysis, photocatalysis, thermocatalysis, photothermal catalysis or photocatalysis is an effective way to address CO₂ emissions. Among them, the photothermal catalytic conversion of CO₂ is one of the main research areas at present. This paper summarises the classification of photothermal catalysis: thermal-assisted photocatalysis, photo-assisted thermocatalysis, photo-driven thermocatalysis and photo-thermal co-catalysis, and details the corresponding catalytic mechanisms, summarises the latest research progress on metal catalysts for photothermal catalytic CO₂ reduction, and finally presents the challenges and prospects for photothermal catalysis.

Key words: metal catalyst; photothermal catalysis; CO₂ reduction