

非晶纳米材料在光催化二氧化碳还原中的应用

Application of Amorphous Nanomaterials in Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction

供稿|谈梦林, 黄千里 / TAN Menglin, HUANG Qianli

内容导读

通过光催化将二氧化碳(CO_2)转化为有附加价值的化学品是降低大气中二氧化碳浓度和缓解能源危机的一个有效解决方案。非晶纳米材料特殊的结构特征使其在催化领域表现出优异的性能。本文从非晶纳米材料的合成以及非晶纳米材料与光催化 CO_2 还原之间的相互作用出发,综述了非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原方面的应用和优势。希望能够有助于 CO_2 转化领域的催化剂研究工作,为光催化 CO_2 还原提供一个更广阔的催化剂选择思路,为以非晶结构为目标导向设计光催化 CO_2 还原催化剂奠定坚实的基础,从而为环境和能源问题以及潜在的工业经济可持续性问题解决开辟新的途径。

环境和能源问题是本世纪人类最关注的问题之一。在全球经济增长、人类技术进步和工业生产中,化石燃料都发挥着越来越重要的作用^[1]。自从工业革命以来,化石燃料的燃烧量不断增加,导致了大气中二氧化碳(CO_2)的含量不断上升。在几年前大气中 CO_2 的体积分数就超过了0.04%的水平,这会引起灾难性的气候变化,例如全球变暖、海水酸化、海平面上升、土地荒漠化等问题^[2-4]。此外,从能源角度考虑,对传统的不可再生化石燃料,如煤炭、石油和天然气的过度利用可能会引起未来的资源紧缺,从而破坏地球的生态系统^[4-5]。因此,需要开发可靠和有效的方法将捕获来的 CO_2 转化为有附加价值的化学品,实现碳中和战略^[6-7]。 CO_2 的转化

工作可以通过光化学、生物转化、矿化和电化学等多种途径实现。光催化是转化利用二氧化碳的有效途径。光催化 CO_2 还原反应是在可再生太阳能的帮助下通过分子催化剂将其还原为有附加价值的化学品的反应^[8]。

纳米材料在实际应用中发挥的作用越来越重要。当一个材料的尺寸或者维度在1~100 nm的范围内,那么这个材料被称为纳米材料^[9]。纳米材料的物理和化学性质取决于它们的精确组成、形状和尺寸。在纳米尺度下,纳米材料往往表现出一些特殊的特性,如表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应^[10-11]。根据材料的原子排列,将材料分为晶体纳米材料和非晶纳米材料^[12-13]。非晶材

作者单位:中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083

料是对原子呈混沌无序排列材料的统称。与传统的晶体材料不同,它的基本单元在空间上不表现出长程有序,而是仅在 1~2 个原子范围内呈短程有序状态^[14-15]。近年来,非晶结构的纳米材料在电子、生物技术和催化方面展现出了巨大的潜力,在各大应用中表现出了优越的性能。与晶体材料的各向异性相比较,非晶材料具有宏观均匀性和各向同性^[16-17]。此外,非晶材料的表面具有高度的不饱和原子位或悬空键,这使它的无序表面呈现出更多的活性位点。并且非晶材料特殊的原子排列方式可以有效地调节材料表面的电子密度状态,从而促进光催化过程中的光电子转移^[18-20]。

目前关于催化还原 CO_2 的综述有很多,但是现有的研究大部分聚焦在晶体材料,对非晶材料的讨论比较少。例如 Wang 等^[8]较为详细的介绍了纳米晶体材料在光催化和光电催化 CO_2 还原中的应用。本综述聚焦于非晶材料在光催化 CO_2 还原上的优势和应用。首先概述了非晶材料的合成方法,介绍了应用在光催化 CO_2 还原领域的非晶材料的合成思路。其次,总结了光催化 CO_2 还原的基本原理,介绍了非晶结构在光催化 CO_2 还原方面的优势和应用。最后,对应用在光催化 CO_2 还原方面的非晶材料的特点进行了总结。

非晶纳米材料的合成

随着人们对非晶纳米材料的了解不断深入,越

来越多的研究集中在非晶纳米材料的合成策略。根据非晶结构的不同对非晶纳米材料进一步分类,分别是非晶纳米材料和非晶/结晶异质结构纳米材料。本章旨在介绍应用于光催化 CO_2 还原领域的非晶纳米材料的合成思路和研究进展,希望通过这些介绍来启发新的合成策略。

合成思路

非晶纳米材料合成主要分为 2 种思路,分别是直接合成和间接转化,如图 1 所示。直接合成就是利用不同的原始材料以及它们不同的性质通过一定的处理手段使得到的产物直接是所需的材料结构,无需经过二次手段处理。而间接转化则需要利用 2 种甚至多种不同的处理手段,使材料的结构发生转变最后得到目标材料结构。间接转化也有两种不同的转化路径。第 1 种路径是先合成晶体结构再通过其他手段处理使其全部转化为非晶结构,或者使部分晶体结构转化为非晶结构即得到我们的非晶/晶体异质结构。第 2 种路径则是先合成非晶结构,再通过其他处理手段使其全部或部分转化为晶体结构。直接合成和间接转化的不同之处就是在合成的过程中使用的处理手段的种类。直接合成通常仅使用 1 种处理手段,而间接转化则需要通过 2 种或多种处理手段来得到所需结构^[9,16]。

非晶纳米材料的合成方法

现有报道的合成非晶结构的方法有很多。例

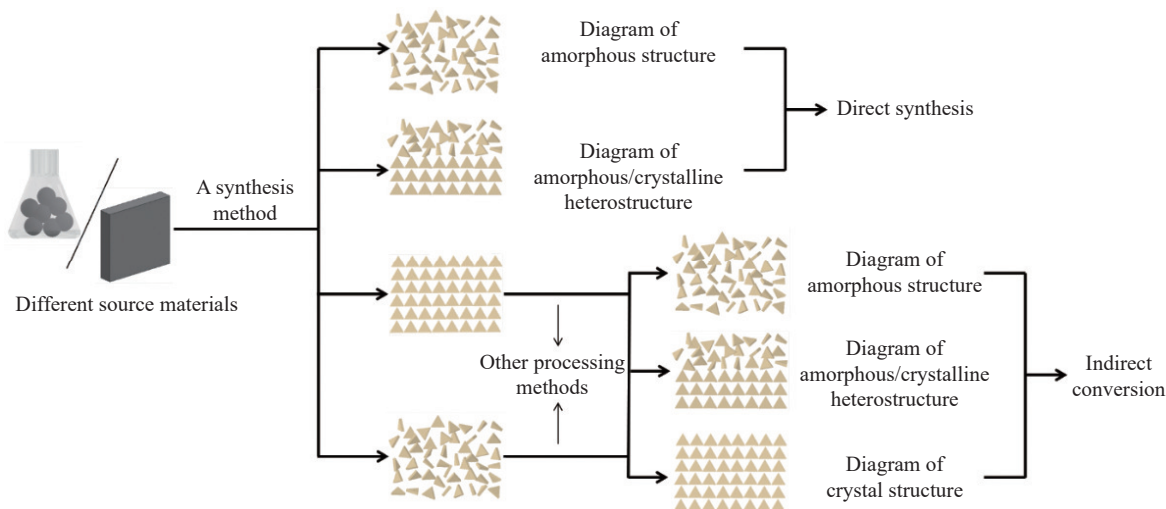


图 1 合成路线示意图^[9,16]。

如：水热法、化学还原法、电沉积法、真空蒸镀法等。在非晶纳米材料的合成过程中，直接合成的方法使用的较多，例如阳极氧化法。Santos 等^[21]利用阳极氧化法将钛在乙二醇基电解液中阳极氧化，无需热处理，一步合成了 am-TNTA 催化剂（图 2(a)、(b)）。合成的 am-TNTA 表面呈现纳米管状结构。纳米管的内径在 80~120 nm，壁厚为 26±5 nm，长度范围为 3.4~3.9 μm，纳米管之间的空隙距离为 12±9 nm。纳米结构薄膜的形貌受阳极氧化条件控制，即施加电压、温度、电解质成分和阳极氧化时间。施加的电压往往会影响纳米管的内径，而温度、水和添加剂含量会影响纳米管壁的尺寸和形

状，阳极氧化时间通常会影响纳米管的长度。直接合成的非晶纳米材料其形貌和性质可以通过合成手段直接调控，操作较为简单，调控灵活性较大。

非晶纳米材料也可以通过间接转化思路去合成。Dong 等^[22]在研究单原子 Pt 在非晶 ZrO₂ 纳米线的光催化还原 CO₂ 性能时，通过间接转化法合成了非晶 ZrO₂ 纳米线（图 2(c)、(d)）。先通过在乙醇和水的混合物中用聚乙烯吡咯烷酮（PVP）辅助制备前驱体晶体 ZrO₂ 纳米线，再在 200 °C 下热处理得到非晶 ZrO₂ 纳米线。间接合成是先制备晶体材料，再通过合成后处理使其转化为非晶纳米材料。其合成的非晶结构形貌和性质大多是与晶体前驱体相似。

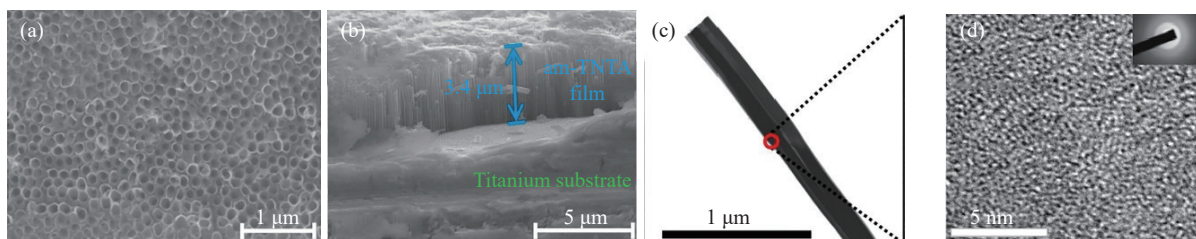


图 2 非晶 TiO₂ 纳米管的扫描电子显微镜 (SEM) (a) 表面图和 (b) 侧视图^[21]; 非晶 ZrO₂ 纳米线的 (c) 透射电子显微镜 (TEM) 图和 (d) 选择区域电子衍射 (SAED) 图^[22]

总的来说，非晶纳米材料组成相和结构相对单一。即都是非晶结构，而不是较为复杂的多相异质结构。在光催化 CO₂ 还原领域合成非晶纳米材料时，直接合成思路相较于间接转化思路操作更加方便，工艺相对简单。

非晶/结晶异质结构纳米材料的合成方法

与基于不同组分的传统异质结构类似，由 2 种或 2 种以上不同相共存于单一纳米结构中的异质相纳米材料可以被认为是一种新型异质结构^[9,23]。特别是，由非晶结构和结晶结构组成的非晶/结晶异质纳米结构由于不同相之间的协同效应和相边界的存在而具有很好的应用前景^[24]。一般来说，目前报道的非晶/结晶异质纳米结构有 2 种。一种是由具有相同化学成分的非晶和结晶区域组成的同质材料，而另一种是基于具有不同成分的非晶相和结晶相构成的异质材料^[16,20,25-26]。合成非晶/结晶异质结构同样也分为直接合成思路和间接转化思路。一般情况下，直接合成思路制备的非晶/结晶异质结构是非晶结构掺杂在晶体结构中。这种方法操作较为方便，工艺流

程相对简单。但是其对非晶的区域和程度难以很好的控制。通过间接转化来制备非晶/结晶异质结构的相对较多。间接转化为非晶/结晶异质结构的途径有 2 种。第 1 种先合成晶体结构再进行后处理使部分材料非晶化得到非晶/结晶异质结构。例如，对原来晶体进行后处理引入非金属元素或者金属元素使其部分材料发生非晶化从而得到非晶/结晶异质结构。第 2 种是先合成非晶结构，再对其进行后处理使其部分结晶得到非晶/结晶异质结构。

第一种途径是先合成晶体结构再对部分材料进行非晶化。在光催化 CO₂ 还原的过程中，由于 Ti 元素本身的优异光催化性能使大家对其尤为偏爱。故可以对原来的晶体结构进行后处理引入 Ti 元素使其表面产生一层非晶氧化层，从而得到非晶/结晶异质结构。Xu 等^[27]合成了非晶 TiO₂ 包覆 CsPbBr₃ 纳米晶体异质结构光催化剂（图 3(a)）。他先采用室温还原法合成 CsPbBr₃ 纳米晶，再用浸渍沉积法在纳米晶上面沉积一层钛水合物，通过在空气中进行处理使钛水合物转化为非晶 TiO₂ (a-TiO₂)，最后得

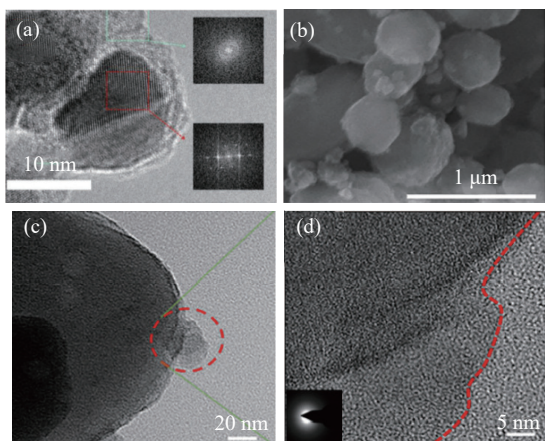


图3 (a) 非晶 TiO_2 包覆 CsPbBr_3 纳米晶材料的 TEM 图和 SAED 图^[27]; 非晶 $\text{TiO}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料的 (b) SEM 图和 (c,d) TEM 图^[28]

到内部高度结晶 CsPbBr_3 核和外层厚度约为 2~4 nm 非晶 TiO_2 层的催化剂。此外, Hu 等^[28] 利用一锅水浴法制备了非晶 $\text{TiO}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料。他们先通过溶剂热法制备 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ (NM) 材料, 再加入钛酸四丁酯通过水浴法使其完全水解在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 表面生成非晶 TiO_2 , 从而得到非晶 $\text{TiO}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料。通过扫描电镜 (SEM) (图 3(b)) 和透射电镜 (TEM) (图 3(c) 和 3(d)) 可以看到在圆盘状颗粒 NM 表面粘附了一些非晶 TiO_2 小颗粒。Wang 等^[29] 利用水热法和低温煅烧法在 Co-ZIF-67 上均匀修饰多功能非晶 TiO_2 层, 提高了光催化 CO_2 还原的转化效率和选择性。他先利用水热反应合成 Co-ZIF-67, 再将其和钛酸四丁酯作用并在 120°C 下水热 1.5 h, 最后去除多余有机物得到 Co-ZIF-67@非晶 TiO_2 。其呈现出表面光滑的菱形十二面体粒子的常规形态, 平均直径约 640 nm。催化剂表面粗糙且由众多微小颗粒组成并在正方十二面体 ZIF-67 上形成了均匀且定义良好的非晶 TiO_2 壳层 (图 4(a)、(b))。其独特形态是由于钛酸四丁酯在溶液中的水解速度较慢, 这保证了 TiO_2 在水热过程中的均匀生长和 ZIF-67 的完整形态。在 TiO_2 壳层的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 中没有观察到结晶 TiO_2 的晶格条纹, SAED 图像显示出模糊的环状图案 (图 4(c)), 表明 TiO_2 层为非晶态, 结构高度无序。除了 Ti 元素, 还可以引入其他金属元素生成非晶/结晶异质结构。He 等^[30] 利用

水热法和煅烧法制备非晶合金光催化剂 $\text{NiB}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合材料。先用水热法制备晶体结构的 In_2O_3 , 再分别向 In_2O_3 中掺杂 Ni 元素和 B 元素, 可以通过改变 NiCl_2 溶液的加入量来调节 Ni 的理论质量比。将得到的产物在 Ar 中以不同温度煅烧 2 h, 得到不同结晶度的 NiB。从 TEM 观察来看, 微小的 NiB 纳米颗粒分散在矩形纳米立方体 In_2O_3 表面, 且 NiB 纳米颗粒分布均匀 (图 4(d) 和 4(e))。

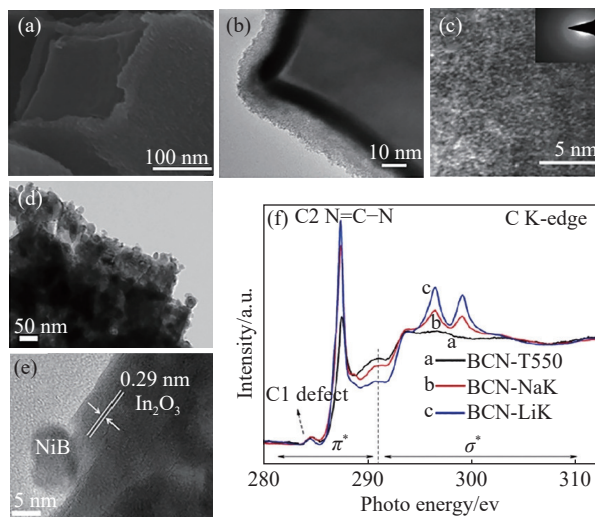


图4 非晶/晶体异质结构的 Co-ZIF-67@a- TiO_2 的 (a) SEM 图、(b) TEM 图和 (c) SAED 图^[29]; 非晶合金 $\text{NiB}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合材料的 (d) 整体 TEM 图和 (e) NiB 颗粒分散在 In_2O_3 表面 TEM 图^[30]; (f) 非晶型氮化碳异质结构材料相应的同步辐射 X 射线吸收近边结构光谱图^[31]

第 2 种途径是先合成非晶结构再进行部分结晶。例如, Cheng 等^[31] 通过煅烧法制备了一种高氮基含量的非晶型氮化碳异质结光催化剂。先通过将双缩脲置于带盖的清洁氧化铝坩埚中在 Ar 气氛下 500°C 下煅烧 2 h, 冷却至室温后收集产品。再将收集的非晶结构的产品和 NaCl/KCl 混合研磨成均匀的固体混合物。然后将混合物热处理, 自然冷却洗涤干燥后得到最终产物记 BCN-NaK。由于 NaCl/KCl 熔点高, 故它在聚合过程中不会液化而是起到盐晶模板剂的作用, 并且可以诱导材料部分结晶。BCN-NaK 为非晶型氮化碳异质结构, 部分结晶的氮化碳晶格条纹为 2 nm。利用同步辐射 X 射线吸收近边结构光谱从电子结构演化的角度进一步阐明了 3 种氮化碳的差异。通过 C2 峰的强度可以看出, BCN-NaK

部分结晶,具有非晶/晶体异质结构(图4(f))。

间接转化思路的第1种路径制备非晶/结晶异质结构可以通过控制非晶化的手段调控材料中非晶结构的区域和非晶化的程度。第2种路径需要注意的是由于非晶结构的不稳定性此路径容易使其全部转化为晶体结构。总的来说,相较于非晶纳米材料,非晶/结晶异质结构相和结构组成较为复杂。

综上所述,在光催化 CO_2 还原领域,制备非晶纳米材料时使用直接合成的思路比较多。因为在满足所需结构的基础上,它的操作较为方便,工艺相对简单。并且其在调控材料形貌和性质等方面灵活性更好,调控范围更广。而间接转化的思路能更好的调控材料非晶化的程度和非晶结构的区域,从而促进非晶/结晶异质结构的形成;并且间接转化思路可供选择的转化路径较多,能满足对不同材料的需求。在合成材料的过程中应根据需要去选择合适合成思路和合成方法。

非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原中的应用

光催化 CO_2 还原的理论基础

光催化二氧化碳还原实质是一种质子耦合电子转移的反应过程^[8,32-34]。 CO_2 在催化剂表面吸附首先活化成为 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 再发生质子化获得不同的中间产物。中间产物的不同,决定生成不同的最终产物^[6,35-37],如单碳产物的 CO 、 HCOOH 、 CH_4 等,多碳产物的 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3COOH 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 等^[38]。

光催化 CO_2 还原反应是在太阳能的帮助下通过分子催化剂将 CO_2 还原为有附加价值的化学品^[8]。在半导体光催化剂中存在价带(VB)和导带(CB),它们之间存在的能隙成为带隙。当有适当的能量输入时(如太阳能激发),电子可以从VB激发到未填充的CB中,在价带中留下空穴,没有复合并到达半导体界面的光生电子和空穴可以参与光催化反应(图5)。光催化 CO_2 还原的机理过程主要分为以下几步。第1步是光吸收,催化剂材料吸收合适能量的光能,将电子从价带激发到导带并在价带中留下空穴;第2步是光生电子空穴分离,光激发产生的电子和空穴向催化剂表面扩散;第3步是反

应物吸附;第4步是载流子与表面吸附物反应,此时催化剂表面的电子和空穴分别参与还原和氧化反应;最后一步是产物从催化剂表面解吸^[8,24,39-40]。虽然大多数电子和空穴在材料内部通过体积复合或在材料表面通过表面复合,但一些具有长寿命的电子和空穴可以迁移到表面,并可以用于光催化 CO_2 的还原反应^[41-44]。

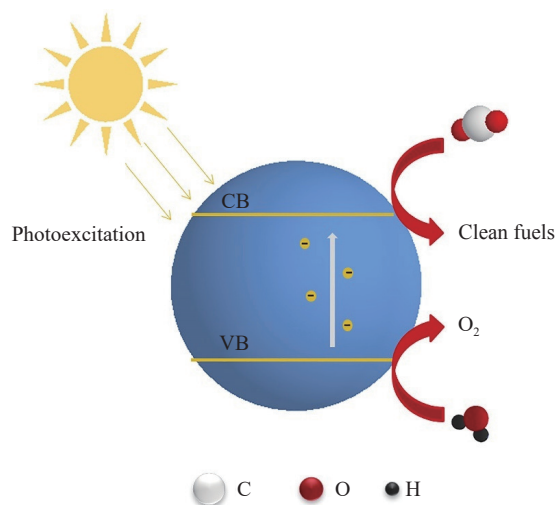


图5 光催化 CO_2 还原^[8]

非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原中的应用

➤ 非晶纳米材料

非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原时表现出了优异的性能。由于非晶结构表面有大量的缺陷可以加快光生电子转移速率,延长电子寿命,抑制光生电子与空穴的重组,有利于光催化 CO_2 还原。在光催化 CO_2 还原过程中,对非晶金属氧化物纳米材料的应用关注较多。Santos等^[21]合成的非晶二氧化钛纳米管阵列催化剂在光催化 CO_2 还原为 CH_4 的过程中表现出良好的催化性能和稳定性。 CH_4 产量以恒定速率($14.0 \pm 0.7 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$)随时间增加(图6(a)和6(b))。Dong等^[22]在研究单原子Pt在无定形 ZrO_2 纳米线(A- ZrO_2)的光催化 CO_2 还原性能时发现,非晶 ZrO_2 的光催化效率($12.86 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$)远高于晶体 ZrO_2 (C- ZrO_2)($6.02 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$),如图6(c)所示。这可以归因于非晶相的固有特征,如合适的能带结构和丰富的反应位点。对比晶体 ZrO_2 纳米线,非晶 ZrO_2 纳米线CB与VB之间的带隙明显更

窄,更有利于光催化活性的提高。而且其平带电位有正向的位移,表明光催化剂的导电性更高且光催化过电位更低(图6(d)和6(e))。通过光致发光(PL)测试研究了光生电子和空穴对的分离效率,发现非晶 ZrO_2 的 PL 强度低于晶体 ZrO_2 ,表明非晶结构会显著减少光生电子和空穴的复合(图6(f))。在光电化学阻抗谱(EIS)中,非晶材料的电荷转移

电阻明显更小,电荷转移速率更快(图6(g))。并且非晶结构表面的丰富缺陷可以吸附更多的 CO_2 。

由于非晶结构表面有大量的不饱和和配位键以及缺陷,故能够吸附更多的 CO_2 在其表面用于还原。除此之外,非晶材料能够抑制光生电子和空穴之间的复合,加快界面电子转移速率,从而提高光催化的活性。

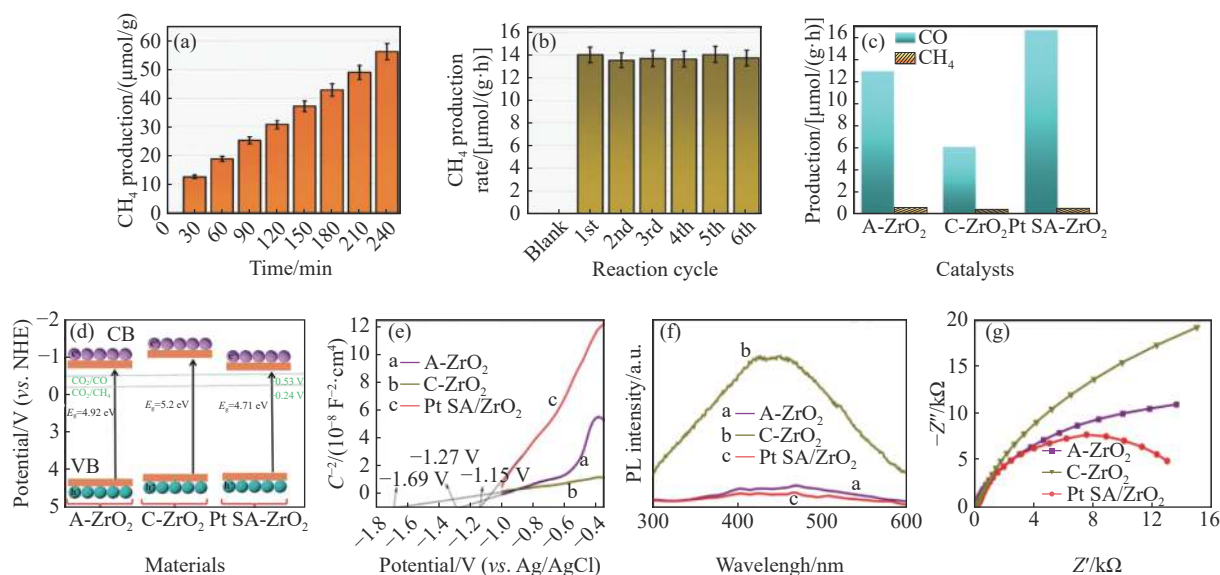


图6 (a) am-TNTA 纳米管生成 CH_4 的产量和时间的关系; (b) 6 个反应周期的 CH_4 生成量; (c) 非晶 ZrO_2 和结晶 ZrO_2 光催化还原产物; (d) 光电子转移路径图; (e) Motte-Schottky 曲线图; (f) PL 发射光谱图; (g) EIS 光谱图^[21-22]

➤ 非晶/晶体异质结构

非晶结构和晶体结构形成的复合材料在光催化 CO_2 还原反应中有着广泛的应用。相较于普通的晶体结构,非晶/晶体复合材料能够有效地抑制光生电子和空穴的复合,提高电荷转移速率。并且通过非晶层的保护作用,提高材料的稳定性。

在光催化 CO_2 还原的过程中对非晶/结晶异质结构异相材料的研究较多。特别是对非晶二氧化钛形成的非晶/结晶异质结构关注更多。Xu 等^[23]合成的非晶 TiO_2 包覆 CsPbBr_3 纳米晶异质结构光催化剂在催化还原 CO_2 为 CO 和 CH_4 上表现出优异的性能。在 3 h 的光催化过程中, CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 样品的光生电子消耗为 79.25~193.36 $\mu\text{mol/g}$,比 CsPbBr_3 纳米晶体 (25.72 $\mu\text{mol/g}$) 提高了 2.0~6.5 倍,大大提高了光催化 CO_2 还原的活性(图7(a))。此外, CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 的 CO_2 吸附曲

线在斜坡上的吸收率约为结晶 CsPbBr_3 的 3.1 倍(图7(b))。吸附的 CO_2 量越多,反应物浓度越高,从而反应动力也越高。其中,由于还原 CO_2 为 CH_4 通常涉及 8 个电子,所以在动力学上具有挑战性。通过非晶 TiO_2 层的包覆,光生电子可以从 CsPbBr_3 纳米晶体中转移到非晶 TiO_2 上,从而克服了动力学势垒,加速了 CH_4 的形成,提高对 CH_4 的选择性。利用 PL 表征研究光生电子和空穴的分离重组,可以看出 CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 样品的 PL 强度都基本猝灭(图7(c))。根据能带位置,非晶 TiO_2 可以与 CsPbBr_3 纳米晶建立带能偏移,并接受 CsPbBr_3 纳米晶注入的激发态电子。这种 CsPbBr_3 纳米晶与非晶 TiO_2 之间电荷转移加速了光生电子和空穴的分离,抑制了多余的光生电子和空穴的复合,从而极大地促进了随后在光催化剂表面的电荷转移。时间分辨的 PL 衰减图同样也表明当 CsPbBr_3 纳米晶与非

晶 TiO_2 耦合时, PL 寿命大大缩短, 衰减更迅速 (图 7(d)); 证明了非晶 TiO_2 的负载使 CsPbBr_3 纳米晶与非晶 TiO_2 之间的接触更紧密以及电荷转移速度更快。同样地, 在实时飞秒瞬态吸收光谱 (fs-TAS) 中, 相同延迟时间下, CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 的负峰强度比 CsPbBr_3 纳米晶的负峰强度大大降低, 与 PL 强度猝灭结果吻合较好 (图 7(e))。与原始 CsPbBr_3 纳米晶相比, CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 的快、慢组分均显著缩短, 有更快的衰减动力学, 这可能与将激发光生电子从空穴分离并注入非晶 TiO_2 的趋势增加有关 (图 7(f))。因此认为非

晶 TiO_2 通过改善电荷分离和 CO_2 吸附, 对光催化性能的增强具有协同作用。进一步对 CsPbBr_3 纳米晶和 CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 进行了光电化学表征, 从安培 $I-t$ 曲线中可以看出 CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 对光开关周期表现出更快速且高度可重复的光电流响应 (图 7(g))。根据光催化表征结果, CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 的稳态光电流密度达到 $160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是原始 CsPbBr_3 纳米晶的 9.7 倍。并且通 EIS 观察在照明下半导体内部的电荷转移过程, 得到与非晶 TiO_2 偶联后电荷转移电阻显著降低 (图 7(h))。对 CsPbBr_3 纳米晶体/非晶 TiO_2 进行循

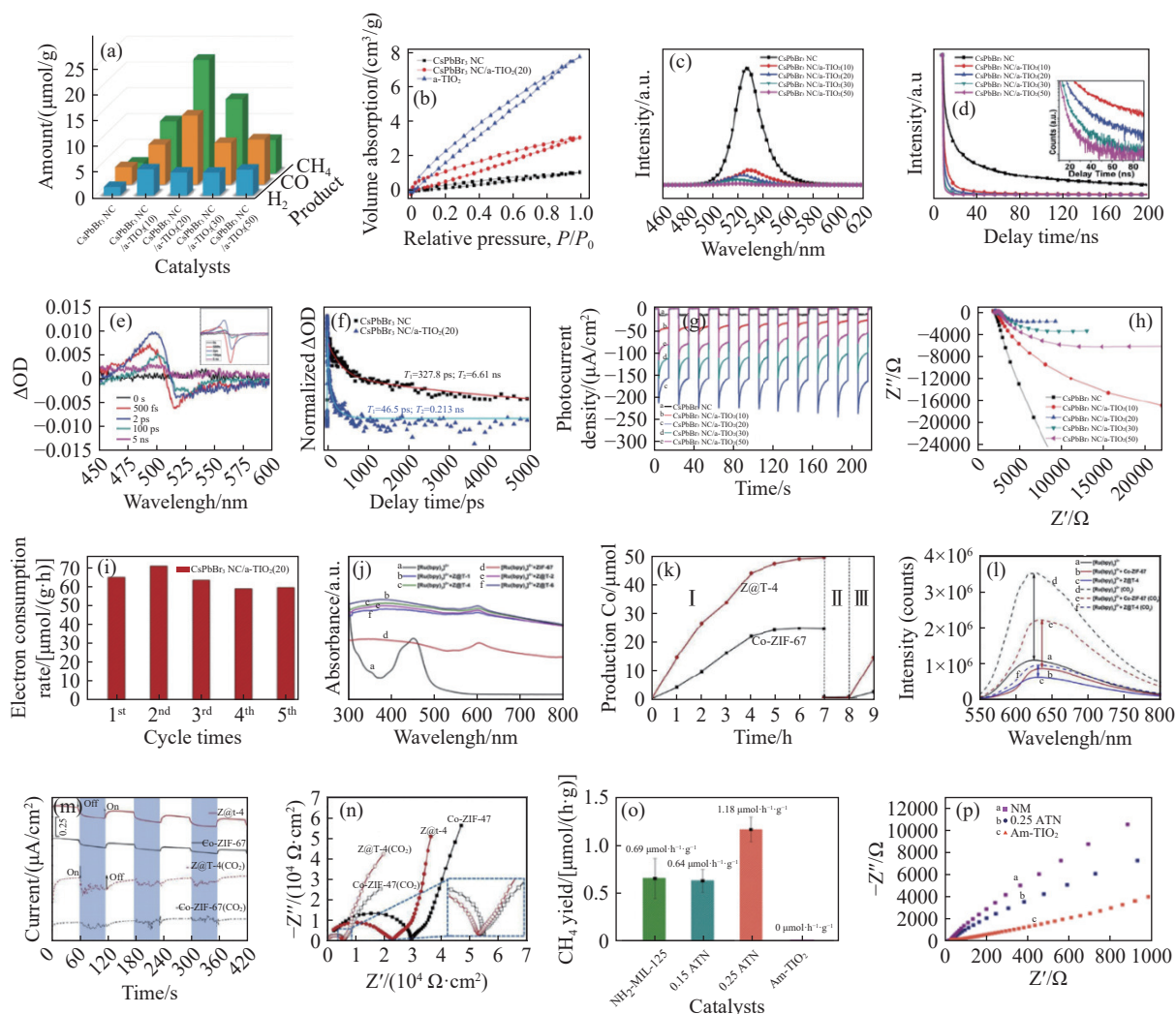


图 7 结晶 CsPbBr_3 /非晶 TiO_2 和结晶 CsPbBr_3 (a) 光催化还原产物, (b) CO_2 吸附等温线, (c) PL 光谱图, (d) PL 衰减光谱图, (e) 瞬态吸收光谱, (f) TA 动力学图, (g) 安培 $I-t$ 曲线, (h) EIS 光谱图, (i) 5 个循环测试图^[23], Co-ZIF-67@-TiO_2 和 Co-ZIF-67 (j) 紫外可见光吸收光谱, (k) 生成 CO 产率, (l) PL 光谱图, (m) 瞬态光电电流响应图, (n) EIS 光谱图^[29], 非晶 TiO_2 / $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 和 NM 的 (o) 生成 CH_4 产率, (p) EIS 光谱图^[24]。

环光催化测试, 结果表明, CsPbBr₃ 纳米晶体/非晶 TiO₂ 在 5 个循环过程中仍能保持其初始光催化活性的 91.5%, 说明它的稳定性良好 (图 7(i)), 这种高度稳定的光催化性能归因于非晶 TiO₂ 的保护。

Wang 等^[29] 合成的 Co-ZIF-67@非晶 TiO₂ 材料由于包覆非晶 TiO₂ 层的高反射率, ZIF-67 在全光谱上的吸收曲线增加, 使得入射光的扩散路径也增多, 这导致多阶吸收。从而材料在全光谱上具有较高的吸光度, 提高了 CO₂ 的光催化还原效果 (图 7(j))。其光催化 CO₂ 还原为 CO 产量为 43.8 μmol/g (约为晶体结构的 2 倍), CO 的选择性达到 67.2% (图 7(k))。并且由于非晶 TiO₂ 壳的引入使其稳定性得到了改善。此外, 非晶结构能很好的抑制光生电子和空穴的复合, 进一步增强光敏剂和助催化剂之间的电荷转移, 提高光催化还原 CO₂ 活性。引入非晶层后, PL 光谱峰值强度不断减小 (图 7(l))。通过在可见光照射下的瞬态光电流产生行为也可以看出 (图 7(m)), 与纯 ZIF-67 相比, 非晶 TiO₂ 壳层作为中间层抑制了光发电荷的重组。非晶 TiO₂ 层还可以暂时储存光生电子, 使光生电子与空穴分离, 导致复合效率较低, 有利于 CO₂ 的光催化还原。通过 EIS 光谱可以反应电荷转移动力学 (图 7(n))。无论系统中 CO₂ 含量多少, 催化剂 EIS 均表现出更小的半径, 表明其电荷转移电阻更小, 电荷转移速率更快。Hu 等^[24] 制备了非晶 TiO₂/NH₂-MIL-125(Ti) 在光催化 CO₂ 还原为 CH₄ 上表现出优异的性能。非晶/结晶材料光催化活性 (1.18 μmol/(h·g)) 是晶体结构 (0.69 μmol/(h·g)) 的 1.7 倍 (图 7(o))。通过 EIS 光谱可以反应电荷转移动力学 (图 7(p)), 其电荷转移速率更快。对光催化回收试验进行了探索, 光催化反应过程中 CH₄ 的生成量没有明显减少, 表明催化剂的稳定性良好。

除了非晶 TiO₂ 包覆层组成的非晶/晶体异质结构, 还有其他的复合材料光催化性能也十分优异。He 等^[30] 合成的非晶合金光催化剂 NiB/In₂O₃ 复合材料光催化 CO₂ 还原为 HCOOH 产率为 5158 μmol/(h·g), 是纯晶体 In₂O₃ (609.8 μmol/(h·g)) 的约 8.5 倍 (图 8(a))。在 In₂O₃ 表面负载 NiB 非晶合金形成的异质结使 PL 光谱峰值强度降低, 光生电子和空穴复合速率降低 (图 8(b))。NiB 非晶合金的存在, 都可以

显著降低电阻 (图 8(c))。并且催化剂重复使用 5 次以上 HCOOH 的活性和选择性都没有明显下降, 稳定性较好 (图 8(d))。Cheng 等^[31] 制备非晶型氮化碳异质结光催化剂 BCN-NaK 在光催化 CO₂ 还原为 CO (22.8 μmol/(h·g)) 产率较高, CO 的选择性为 61.3% (图 8(e))。与晶体结构的强发射 PL 峰强度相比, BCN-NaK 表现出极其微弱的 PL 峰强度, 表明光生电子和空穴对的复合被有效抑制 (图 8(f))。电化学阻抗谱图显示, BCN-NaK 的半径最小 (图 8(g))。并且瞬态光电流密度曲线显示, BCN-NaK 光电流密度最高 (图 8(h))。这些结果表明 BCN-NaK 可以有效抑制光生电子和空穴对的重组, 促进电荷携带转移, 从而提高光催化活性。

在晶体结构中引入非晶结构能够显著提高材料的催化性能。当引入的非晶纳米材料不具有光敏性时, 它可以促进电子的传递, 抑制载流子和空穴的复合并起到保护作用。当引入的非晶结构具有光敏性时, 它不仅可以有以上优势, 还可以和其他催化剂协同作用, 提高催化性能^[45-47]。

综上所述, 非晶纳米材料在光催化 CO₂ 还原中应用较为广泛。相对于非晶纳米材料, 非晶/结晶异质结构材料在光催化 CO₂ 还原中的应用更多。非晶纳米材料可以促进催化剂和发光中心之间的能量传递从而提高发光效率。它的局域电子态有助于二氧化碳的吸附和电子的捕获。非晶纳米材料在自由载流子吸收的过程中可以产生热能促进电子传导从而促进自由载流子和电荷的分离, 可以显著提高催化过程中的界面电荷转移并且具有较好的催化稳定性。

总结与展望

综上所述, 大量系统的实验结果表明, 在光催化 CO₂ 还原过程中, 非晶纳米材料性能优越的原因如下: (1) 催化剂表面大量的配位不饱和原子在电解反应中充当活性位点, 有利于活性化合物的结合, 能够吸附更多的 CO₂ 在其表面用于还原。(2) 非晶纳米材料可以促进催化剂和发光中心之间的能量传递从而提高发光效率。(3) 非晶结构表面有大量的缺陷可以促进电子跃迁, 抑制载流子与空穴的重组从而提高电荷转移速率。(4) 非晶结构的长程无序性使其具有合适的能带结构, 更有利于光催化

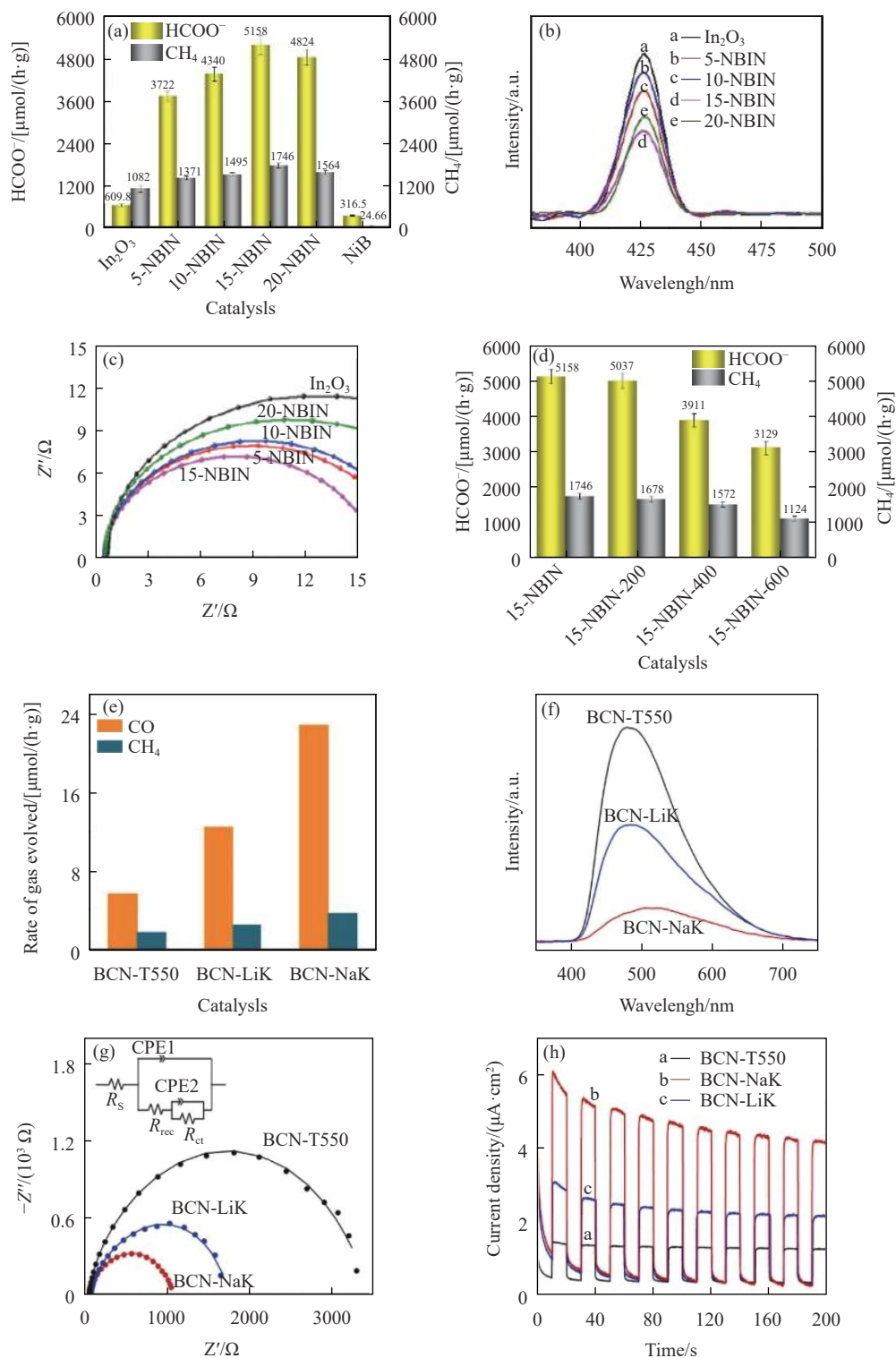


图8 NiB/In₂O₃和In₂O₃ (a)生成相关产物, (b) PL光谱图, (c) EIS光谱图, (d) 5次循环测试图^[30], BCN-NaK和BCN (e)生成相关产物图, (f) PL光谱图, (g) EIS光谱图, (h)瞬态光电流响应图^[31]

活性的提高。因此, 非晶纳米材料是将CO₂转化为有价值化学品的实用光催化剂。非晶纳米材料光催

化CO₂还原的应用仍然面临着很多挑战。

(1) 非晶纳米材料的合成。非晶纳米材料在力

学、储能、催化和光学中都拥有广泛的应用，它作为一种亚稳态材料目前已经开发出多种合成策略。但是从目前看，非晶纳米材料光催化 CO_2 还原领域的研究较少。如何开发出更多适用于光催化 CO_2 还原领域的非晶纳米材料催化剂仍需深入探索。此外，如何在合成过程中实现非晶催化剂的形貌控制及其形貌多样化也仍需继续研究。

(2) 非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原中的结构变化。非晶纳米材料作为催化剂在光催化 CO_2 还原的过程中，其结构会进行怎样的演变目前还不是很清楚，非晶纳米材料在光催化 CO_2 还原的过程中的反应机理也需要通过一定实验或者计算方法去继续探索。

(3) 光催化 CO_2 还原的性能提升。在光催化 CO_2 还原为有价值化学品的过程中会产生很多的中间体，还原中间体会限制催化还原过程的速率，加快反应速率仍然是需求之一。如何通过非晶催化剂的优化研究，解决电极表面上限速 CO_2 还原中间体的动力学和热力学稳定性问题，从而加速中间体的还原达到加快催化速率的目的仍然是现在的热点问题。

参考文献

- [1] Shah S S A, Javed M S, Najam T, et al. Metal oxides for the electrocatalytic reduction of carbon dioxide: mechanism of active sites, composites, interface and defect engineering strategies. *Coord Chem Rev*, 2022, 471: Art No. 214716
- [2] Nielsen D U, Hu X M, Daasbjerg K, et al. Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO_2 to CO with follow-up utilization to value-added chemicals. *Nat Catal*, 2018, 1: 244
- [3] Liu S S, Wang M F, Cheng Q Y, et al. Turning waste into wealth: sustainable production of high-value-added chemicals from catalytic coupling of carbon dioxide and nitrogenous small molecules. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17911
- [4] Kong Q G, An X G, Liu Q, et al. Copper-based catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide: progress and future prospects. *Mater Horiz*, 2023, 10(3): 698
- [5] Back S, Lim J, Kim N Y, et al. Single-atom catalysts for CO_2 electroreduction with significant activity and selectivity improvements. *Chem Sci*, 2017, 8(2): 1090
- [6] Gattrell M, Gupta N, Co A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons at copper. *J Electroanal Chem*, 2006, 594(1): 1
- [7] Qiao J L, Liu Y Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(2): 631
- [8] Wang L M, Chen W, L Zhang D D, et al. Surface strategies for catalytic CO_2 reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(21): 5310
- [9] Tan C L, Zhang H. Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. *Nat Commun*, 2015, 6: 7873
- [10] Zhang H. Ultrathin two-dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9451
- [11] Chen Y, Fan Z X, Zhang Z C, et al. Two-dimensional metal nanomaterials: synthesis, properties, and applications. *Chem Rev*, 2018, 118(13): 6409
- [12] Wang Z Y, Wang Z C, Liu W T, et al. Amorphous $\text{CoSnO}_3@\text{C}$ nanoboxes with superior lithium storage capability. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(1): 87
- [13] Finney J L. Crystallography without a lattice. *Struct Chem*, 2002, 13(3/4): 231
- [14] Chen Y, Lai Z C, Zhang X, et al. Phase engineering of nanomaterials. *Nat Rev Chem*, 2020, 4: 243
- [15] Gupta S K, Mao Y B. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: status, opportunity, and challenge. *Prog Mater Sci*, 2021, 117: Art No. 100734
- [16] Zhao H, Li F, Wang S, et al. Wet chemical synthesis of amorphous nanomaterials with well-defined morphologies. *Acc Mater Res*, 2021, 2(9): 804
- [17] Abid N, Khan A M, Shujait S, et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2022, 300: Art No. 102597
- [18] Mamontov E, Egami T, Brezny R, et al. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia. *J Phys Chem B*, 2000, 104(47): 11110
- [19] Ge Y Y, Huang B, Li L J, et al. Structural transformation of unconventional-phase materials. *ACS Nano*, 2023, 17(14): 12935
- [20] Kang J X, Yang X Y, Hu Q, et al. Recent progress of amorphous nanomaterials. *Chem Rev*, 2023, 123(13): 8859
- [21] Santos J S, Feridooni M, Marquez V, et al. Single-step fabrication of highly stable amorphous TiO_2 nanotubes arrays (am-TNTA) for stimulating gas-phase photoreduction of CO_2 to methane. *Chemosphere*, 2022, 289: Art No. 133170
- [22] Dong S, Liu W, Liu S, et al. Single atomic Pt on amorphous ZrO_2 nanowires for advanced photocatalytic CO_2 reduction. *Mater Today Nano*, 2022, 17: Art No. 100157
- [23] Yang N L, Cheng H F, Liu X Z, et al. Amorphous/crystalline heterophase Pd nanosheets: one-pot synthesis and highly selective hydrogenation reaction. *Adv Mater*, 2018, 30(39): Art No. 1803234
- [24] Guo C Y, Shi Y M, Lu S Y, et al. Amorphous nanomaterials in

- electrocatalytic water splitting. *Chin J Catal*, 2021, 42(8): 1287
- [25] Liang J Z, Ge Y Y, He Z, et al. Wet-chemical synthesis and applications of amorphous metal-containing nanomaterials. *Nano Res*, 2021, 16: 4289
- [26] Guo T Q, Li L D, Wang Z C. Recent development and future perspectives of amorphous transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(24): Art No. 2200827
- [27] Xu Y F, Wang X D, Liao J F, et al. Amorphous-TiO₂-encapsulated CsPbBr₃ nanocrystal composite photocatalyst with enhanced charge separation and CO₂ Fixation. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(22): 1801015
- [28] Hu J M, Ding J, Zhong Q. *In situ* fabrication of amorphous TiO₂/NH₂-MIL-125(Ti) for enhanced photocatalytic CO₂ into CH₄ with H₂O under visible-light irradiation. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 560: 857
- [29] Wang H J, Wu D P, Yang C, et al. Multi-functional amorphous TiO₂ layer on ZIF-67 for enhanced CO₂ photoreduction performances under visible light. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 411
- [30] He J H, Lyu P, Jiang B, et al. A novel amorphous alloy photocatalyst (NiB/In₂O₃) composite for sunlight-induced CO₂ hydrogenation to HCOOH. *Appl Catal B*, 2021, 298: Art No. 120603
- [31] Cheng C, Mao L H, Kang X, et al. A high-cyano groups-content amorphous-crystalline carbon nitride isotype heterojunction photocatalyst for high-quantum-yield H₂ production and enhanced CO₂ reduction. *Appl Catal B*, 2023, 331: Art No. 122733
- [32] Barrocas B T, Ambrozova N, Koci K. Photocatalytic reduction of carbon dioxide on TiO₂ heterojunction photocatalysts: A review. *Materials*, 2022, 15(3): 967
- [33] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, et al. Photocatalytic CO₂ reduction using non-titanium metal oxides and sulfides. *ChemSusChem*, 2013, 6(4): 562
- [34] Low J X, Cheng B, Yu J G. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Appl Surf Sci*, 2017, 392: 658
- [35] Kuhl K P, Cave E R, Abram D N, et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(5): 7050
- [36] Nie X W, Esopi M R, Janik M J, et al. Selectivity of CO₂ reduction on copper electrodes: the role of the kinetics of elementary steps. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(9): 2459
- [37] Gao D F, Zhang Y, Zhou Z W, et al. Enhancing CO₂ electroreduction with the metal-oxide interface. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(16): 5652
- [38] 王艳美. 铜基催化剂应用于电催化还原二氧化碳的研究 [学位论文], 北京: 北京化工大学, 2022
- [39] Luo Y H, Dong L Z, Liu J, et al. From molecular metal complex to metal-organic framework: The CO₂ reduction photocatalysts with clear and tunable structure. *Coord Chem Rev*, 2019, 390: 86
- [40] Sun W J, Meng X Y, Xu C J, et al. Amorphous CoO_x coupled carbon dots as a spongy porous bifunctional catalyst for efficient photocatalytic water oxidation and CO₂ reduction. *Chin J Catal*, 2020, 41(12): 1826
- [41] Kumar B, Llorente M, Froehlich J, et al. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 63: 541
- [42] Guo Z G, Yu F, Yang Y, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ to CO by a copper(II) quaterpyridine complex. *ChemSusChem*, 2017, 10(20): 4009
- [43] Habisreutinger S N, Schmidt-mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(29): 7372
- [44] Wei L F, Yu C L, Zhang Q H, et al. TiO₂-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. *J Mater Chem A*, 2018, 6(45): 22411
- [45] Guan X J, Mao S S, Shen S H. Recent progress on photocatalytic CO₂ reduction with earth-abundant single-atom reactive sites. *ChemNanoMat*, 2021, 7(8): 873
- [46] Guo R T, Wang J, Bi Z X, et al. Recent advances and perspectives of core-shell nanostructured materials for photocatalytic CO₂ reduction. *Small*, 2023, 19(9): Art No. 2206314
- [47] Zhai R, Zhang L H, Gu M Y, et al. A review of phosphorus structures as CO₂ reduction photocatalysts. *Small*, 2023, 19(19): Art No. 2207840

通信作者: 黄千里 (1990—), 男, 湖南省岳阳市人, 中南大学粉末冶金研究院副教授。2017 年获清华大学工学博士学位。主要研究方向: 生物医用材料、纳米能源材料。以第一/通讯作者身份在 *Advanced Functional Materials*、*Bioactive Materials*、*Acta Biomaterialia* 等国际知名期刊发表 SCI 论文 30 余篇。通信地址: 湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号; E-mail: huangqianli@csu.edu.cn。