

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023042003

CSTR:32061.14.hjhx.2023042003

赵馨, 邹伟欣, 董林. 高分散铈物种催化剂的可控制备及其光催化还原 CO_2 为 CH_4 的促进机制[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3480-3488.
ZHAO Xin, ZOU Weixin, DONG Lin. Highly dispersed Ce species on g- C_3N_4 for the enhanced selectivity of photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (10): 3480-3488.

高分散铈物种催化剂的可控制备及其光催化 还原 CO_2 为 CH_4 的促进机制*

赵馨¹ 邹伟欣^{1,2}** 董林^{1,2}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023;
2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京大学, 南京, 210023)

摘要 调控金属氧化物与载体间的界面作用可以有效提升光催化还原 CO_2 的反应性能. 在本工作中, 使用配位法将铈 (Ce) 物种嵌入 g- C_3N_4 的三嗪环 (CeCN-urea- N_2) 中, 相比于浸渍法制备的 CeCN- N_2 样品, CeO₂ 的颗粒尺寸变小, 界面之间的相互作用增强. 结果表明, CeCN-urea- N_2 样品中存在高度分散的 Ce 物种, 同时理论计算表明, Ce 原子的 f 电子转移到七氮环上, 促进光生电子流入 Ce 位点, 并与吸附在其上的 CO_2 分子发生反应. 因此, CeCN-urea- N_2 样品可以形成更多 $\cdot\text{CO}_2^-$ 自由基, 进而与表面 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ 产生质子化过程, 提高了光催化还原 CO_2 为 CH_4 的选择性.

关键词 高分散铈物种, 光催化还原 CO_2 , 内建电场, CH_4 选择性.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Highly dispersed Ce species on g- C_3N_4 for the enhanced selectivity of photocatalytic CO_2 reduction to CH_4

ZHAO Xin¹ ZOU Weixin^{1,2}** DONG Lin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Enhanced interfacial interaction between metal oxide and support is a promising alternative to photocatalysis. In the work, the coordination method was used to synthesize the photocatalyst of heptazine rings chelating Ce atoms on g- C_3N_4 (CeCN-urea- N_2) for CO_2 photoreduction. On CeCN-urea- N_2 , Ce species were highly dispersed, while for the impregnated sample of CeCN- N_2 , agglomerated CeO₂ particles were found. The highly dispersed Ce species on g- C_3N_4 was beneficial for the generation of in-built electronic field, *i.e.*, f electrons of Ce atoms transferred to heptazine rings. Therefore, the photogenerated electrons flowed into Ce and reacted with the adsorbed CO_2 molecules, leading to more $\cdot\text{CO}_2^-$ radicals on CeCN-urea- N_2 , which were attacked by the surface enriched protons of $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ to enhance CH_4 selectivity, confirmed by the *in situ* DRIFTS result. The work provides a simple way to design efficient photocatalysts.

Keywords highly dispersed Ce, CO_2 photoreduction, in-built electronic field, CH_4 selectivity.

2023年4月20日收稿(Received: April 20, 2023).

* 国家自然科学基金(62375120, 21972062)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (62375120, 21972062).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: wxzou2016@nju.edu.cn

近年来,为解决化石资源不可再生及全球生态环境的问题,人们提出了许多减缓碳排放的方法^[1-4].其中,利用可持续太阳能将 CO₂ 转化为高效的能源物质(如甲烷、甲酸、甲醇等)的技术方案受到众多研究人员的关注^[5-8].因此,如何提高光催化还原 CO₂ 的反应性能和选择性成为研究热点^[9-10].

一般来说,光催化剂的反应位点对光催化的反应性能起着重要的作用.但是大多数多光催化还原 CO₂ 的催化剂存在着颗粒尺寸大、不易分散等问题,这些问题容易导致反应位点减少,从而降低光催化性能^[11-12].近年来,在载体上高度分散金属原子在催化领域引起了越来越多的关注^[13-15].原子层沉积(ALD)可以实现单原子催化剂的精准可控合成,然而其存在着合成设备成本高、产率低的问题^[16-18].因此,从实际应用的角度出发,开发出具有操作简单、可批量生产等优点的湿化学制备技术尤为重要.例如调控配位不饱和位点以增强载体与金属原子间的相互作用^[19-20],在载体表面构建合适的缺陷^[21-22],将金属原子限域在框架材料的分子笼中^[23-26]以及设计金属前驱体的锚定位点^[27-28]等.

二维层状结构的类石墨烯氮化碳(g-C₃N₄)中三嗪环上的 N 原子存在孤对电子,可以锚定金属原子^[29-35].Huang 等^[36]利用光沉积法在 g-C₃N₄ 上制备了单个金属位点,其表现出优异的光催化还原 CO₂ 的反应性能.Lu 等^[37]以 2-巯基-5-丙基嘧啶为配体,通过煅烧 Ni²⁺配位聚合物,成功合成了具有丰富硫空位的复合光催化剂 NiS@g-C₃N₄.其中, Ni²⁺和含巯基的 N 杂环分子在配位聚合物中紧密连接,有利于 NiS 颗粒的均匀分布.在煅烧过程中,邻近的 N 含巯基的杂环分子限制了 NiS 纳米颗粒的生长,从而成功合成了小尺寸的 NiS 纳米颗粒.Gao 等^[38]用沉积法将钨和铂单原子负载在 g-C₃N₄ 上进行光催化还原 CO₂,发现了其具有良好的光催化还原 CO₂ 性能.

稀土氧化物(CeO₂)具有丰富的氧空位和碱性位点,优异的 Ce³⁺/Ce⁴⁺之间相互转化的氧化还原能力^[39-40],这可以促进光催化 CO₂ 的吸附和活化^[41-43].本课题组前期对 CeO₂ 光催化还原 CO₂ 进行了一些研究^[11,43-44],发现氧空位可以作为 Lewis 酸性,表面官能团可以作为碱性位点,这可以加快 CO₂ 的吸附和活化.最近有文献也提出 Ce 物种的存在状态在光催化反应中起着重要作用.Xie 等^[45]制备了 Ce 掺杂 g-C₃N₄ 催化剂,提出 Ce 物种和表面吸附的羟基分别是草酸络合和臭氧活化的重要催化位点.He 等^[46]从理论上证实了负载在 g-C₃N₄ 上的 Ce 单原子是一种潜在的 ORR 催化剂.然而, g-C₃N₄ 上高分散 Ce 物种应用于光催化还原 CO₂ 生成 CH₄ 的反应机理研究较少.

因此,本工作通过利用尿素和铈盐前驱体的配位作用,制备了在 g-C₃N₄ 上高度分散的 Ce 物种催化剂,再将其负载到 g-C₃N₄,记为 CeCN-urea-N₂,通过浸渍法制备了 CeCN-N₂ 样品进行对比.采用 TEM、STEM-HAADF、XPS、FT-IR、同步辐射表征和 DFT 计算研究了 Ce 的存在状态.结果发现, CeCN-urea-N₂ 的三嗪环与 Ce 之间的电子相互作用有利于内建电场的形成,加快了光生电荷转移和·CO₂⁻自由基的生成.此外, O 1s XPS 和水接触角的结果表明,具有更多 Lewis 碱位的 CeCN-urea-N₂ 能够吸附更多的 H₂O 分子,其作为质子源攻击·CO₂⁻自由基,从而提高 CH₄ 的选择性.结合 CO₂ 吸附原位红外揭示反应机理.本研究内容为开发和制备高效的铈基光催化剂促进二氧化碳资源化利用提供一种可行性的方案.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 原料

尿素、六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、无水乙醇均为分析级.

1.2 CeCN-urea-N₂ 的合成

在马弗炉中,将尿素在 550 °C 下煅烧 4 h(升温速率为 2.5 °C·min⁻¹)得到 g-C₃N₄.取 0.95 g 的 g-C₃N₄,加入适量无水乙醇中,充分搅拌.分别将 0.126 g 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.2 g 的尿素加入到适量无水乙醇中,完全溶解后,将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 的乙醇溶液缓慢滴入尿素的乙醇溶液,搅拌 1 h.将上述溶液缓慢滴入 g-C₃N₄ 悬浮液中,搅拌 1 h,油浴加热蒸干.最后将固体粉末均匀铺至瓷舟内,将瓷舟置于管式炉中,在氮气气氛下升温至 500 °C 煅烧 4 h,得到 CeCN-urea-N₂ 催化剂.

1.3 CeCN-N₂ 的合成

在马弗炉中,将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 在 550 °C 下煅烧 4 h 得到 CeO₂ 颗粒.将 CeO₂ (60.05 g)和 g-C₃N₄

(0.95 g) 分别放入一定量的去离子水中, 搅拌均匀后, 将 CeO_2 缓缓滴加到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 悬浊液中, 搅拌加热蒸干. 最后将固体粉末均匀铺至瓷舟内, 将瓷舟置于管式炉中, 在氮气气氛下升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 得到 CeCN-N_2 催化剂.

1.4 光催化还原 CO_2 反应性能测试

称取 20 mg 催化剂样品, 置于石英玻璃砂反应器上, 滴入 1 mL 去离子水. 将空气排净后, 注入 4 bar 高纯 CO_2 进入反应装置, 在 300 W 氙灯下光照 8 h, 用气相色谱检测光催化还原 CO_2 反应的产物.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 催化剂形貌及 Ce 物种的存在状态

在 CeCN-urea-N_2 样品的 STEM-HAADF 和 TEM 图像结果中未观察到 CeO_2 颗粒(图 1b、g、h), EDX 图中的元素分布表明除了 C、N 元素外, CeCN-urea-N_2 样品中的 Ce 物种均匀地分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面. 由此推断, 与 CeCN-N_2 相比, 尿素配位保护下有利于 Ce 物种在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面高度分散, 因此在 CeCN-urea-N_2 上没有明显团聚的 CeO_2 纳米颗粒.

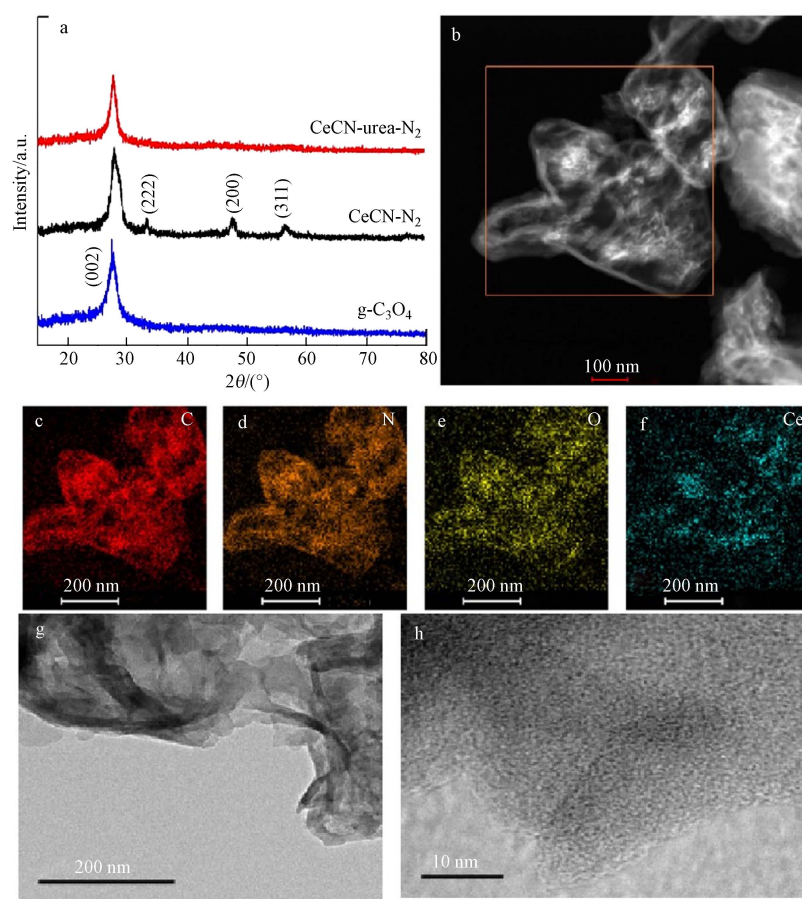


图 1 (a) CeCN-urea-N_2 、 CeCN-N_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 结果, (b) CeCN-urea-N_2 的 STEM-HAADF 图, CeCN-urea-N_2 的 EDX 图: (c) C, (d) N, (e) O, (f) Ce 元素, 和 (g)、(h) TEM 图像

Fig.1 (a) XRD result of CeCN-urea-N_2 , CeCN-N_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples, (b) STEM-HAADF image of CeCN-urea-N_2 , EDX mapping images of (c) C, (d) N, (e) O and (f) Ce on CeCN-urea-N_2 , (g)、(h) TEM images of CeCN-urea-N_2

此外, CeCN-N_2 和 CeCN-urea-N_2 的 XRD 衍射图证实了上述结果. 图 1a 中 27.3° 处的峰对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 面, 28.8° 、 33.5° 、 47.8° 和 56.8° 处的峰分别对应于 CeO_2 (JCPDS No.04-0802) 的 (111)、(222)、(200) 和 (311) 晶面^[47-48]. 可以看出, 在 CeCN-N_2 样品上出现了 CeO_2 的衍射峰, 而在 CeCN-urea-N_2 样品上除了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰外, 没有 CeO_2 的衍射峰. 结合 TEM 和 HRTEM 的结果, 进一步证实了 CeCN-urea-N_2 样品中 Ce 物种的高度分散.

通过 XPS、X 射线吸收近边结构(XANES)和 DFT 理论计算确定了 CeCN-urea- N_2 中 Ce 物种的存在状态. 将 N 1s 的 XPS 能谱信号拟合为 3 个峰(图 2a), 位于 398.6、399.4、400.8 eV 的峰分别归属于 N 原子(C=N—C)、三级氮原子(H—N— C_2 或 N— C_3)和氨基官能团. 与 g- C_3N_4 相比, CeCN-urea- N_2 样品中 N 1s 的峰向低结合能偏移. 此外, 如图 2c 所示, XANES 测定了 CeCN-urea- N_2 中 Ce L3 的吸收边, 相对于 Ce 和 CeO_2 , CeCN-urea- N_2 中峰形发生了变化, 并左移, 这是由于 CeCN-urea- N_2 中 Ce—N 键的形成, Ce 的配位数降低, 结构无序程度增加, 振幅减小^[49]. 因此, 可以认为 Ce 进入 g- C_3N_4 骨架形成 Ce—N 键, Ce 的 4f 电子转移到界面上的 N 原子上, CeCN-urea- N_2 样品界面相互作用增强. 为了确定 CeCN-urea- N_2 界面处的内建电场的电子转移方向, 通过 DFT 理论计算了 Ce 与 g- C_3N_4 界面间的差分电荷. 如图 2b 所示, 青色和蓝色分别代表电荷密度的减小和增大. 界面处 g- C_3N_4 中 N 原子上电荷聚集, 而 Ce 上电荷减少, 说明界面处电子从 Ce 转移到 g- C_3N_4 的 N 原子上, 形成了界面内建电场.

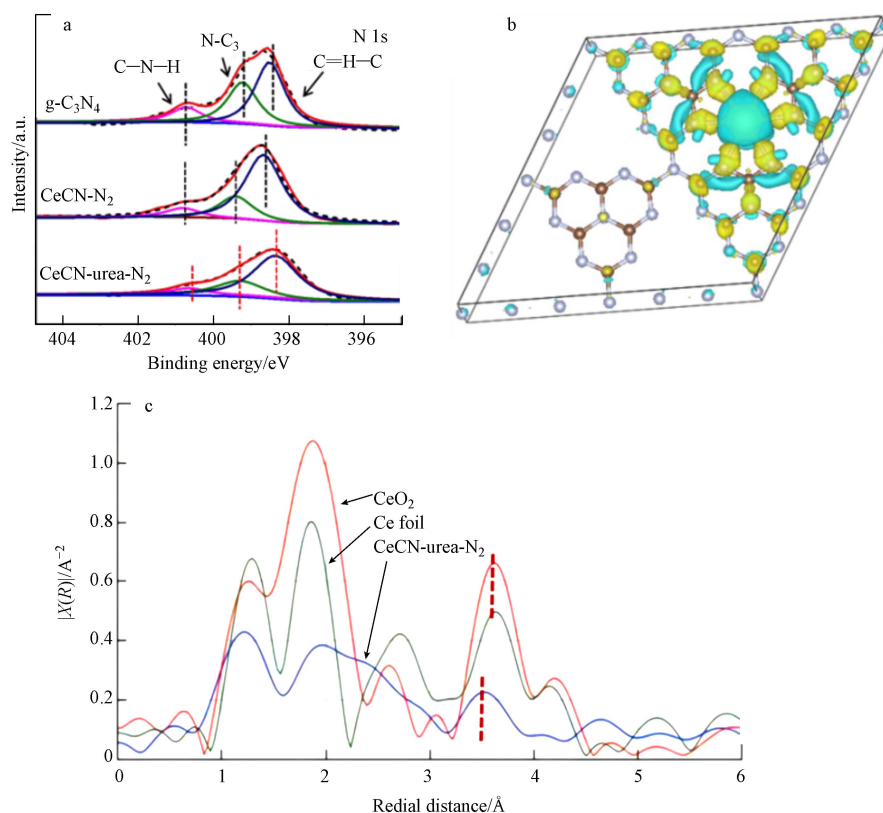


图 2 (a) g- C_3N_4 、CeCN- N_2 和 CeCN-urea- N_2 样品的 N 1s 的 XPS 结果, (b) CeCN-urea- N_2 的差分电荷图, (c) CeCN-urea- N_2 中 Ce L3 的吸收边的 XANES 结果

Fig.2 (a) XPS result of N 1s for CeCN-urea- N_2 , CeCN- N_2 and g- C_3N_4 samples; (b) DFT calculation of CeCN-urea- N_2 ; (c) RDF at the Ce(L3) edge of CeCN-urea- N_2 and references

2.2 表面吸附水分子和羟基

众所周知, 在光催化还原 CO_2 反应过程中, 催化剂表面吸附的水分子可以提供质子, 有利于提高 CH_4 的选择性. 通过低温 ESR、水接触角、O 1s 的 XPS、 O_2 -TPD 研究了 CeCN-urea- N_2 和 CeCN- N_2 催化剂表面吸附的水分子. 水接触角结果(图 3b、c)显示, CeCN-urea- N_2 的水接触角较小, 说明 CeCN-urea- N_2 表面亲水性较好, 含氧物质较多. O 1s 的 XPS 谱图(图 3d)给出了表面吸附氧信息. 将位于 530.0 eV 和 532.6 eV 左右处的两个峰分别属于晶格氧(O_L)和吸附氧(O_C). 通常情况下, 吸附氧包括羟基和吸附水分子. 吸附氧物种和晶格氧的峰面积如表 1 所示, CeCN- N_2 中还有小部分晶格氧物种, 而 CeCN-urea- N_2 中都是吸附的水分子和羟基物种. O_2 -TPD 结果如图 3e 所示, 在 100—200 °C 之间的宽峰归属于表面化学吸附氧的脱附^[50-53]. 相比于纯 g- C_3N_4 的 O_2 -TPD 结果, CeCN-urea- N_2 和 CeCN- N_2 样品中的吸附氧物种的脱附温度更高, 更难脱附, 说明铈物种和 g- C_3N_4 间具有更强的相互作用, 上述现象在 CeCN-urea- N_2 样品中更明显, 间接说明高度分散的铈物种增强了 CeCN-urea- N_2 样品界面相互作用. 此外, 表

面化学吸附氧的脱附峰面积也说明 CeCN-urea-N₂ 催化剂表面吸附氧物种更多, 具有更多的羟基物种.

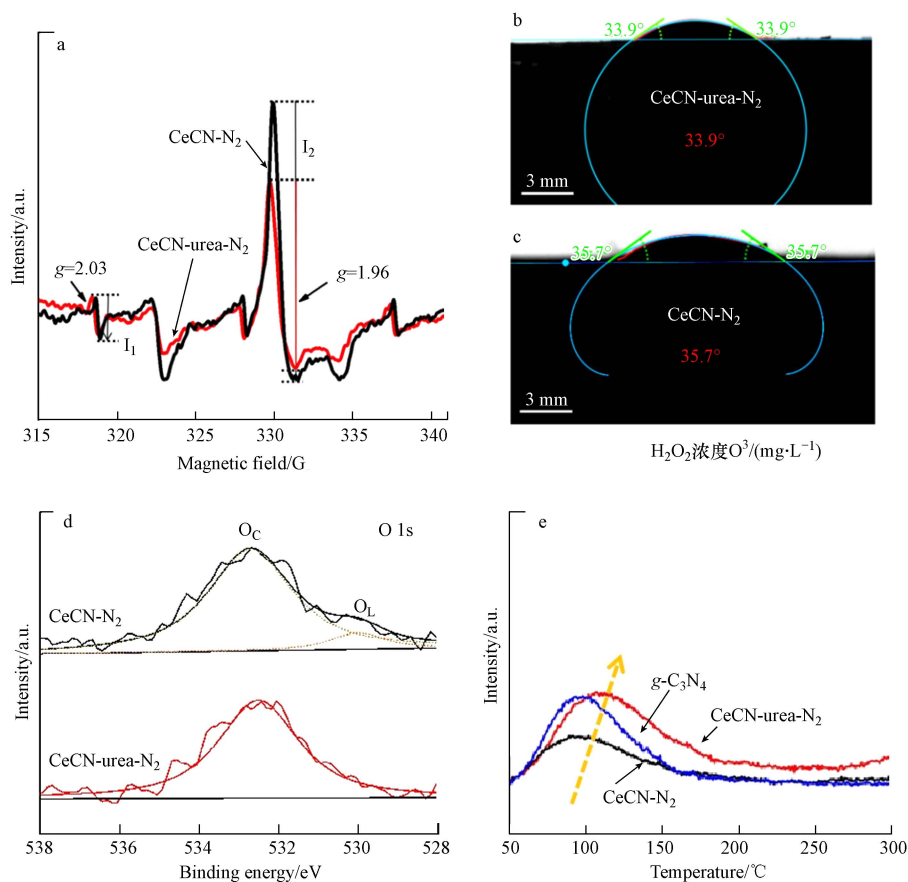


图 3 (a) CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 样品在 77 K 时的 ESR 结果; 水接触角结果: (b) CeCN-urea-N₂ 和 (c) CeCN-N₂ 样品; (d) O 1s 的 XPS 图, (e) CeCN-urea-N₂、CeCN-N₂ 和 g-C₃N₄ 的 O₂-TPD 结果

Fig.3 (a) ESR result at 77 K of CeCN-urea-N₂ and CeCN-N₂ samples; The contact angle results of (b) CeCN-urea-N₂ and (c) CeCN-N₂. High-resolution XPS image of (d) O 1s; (e) O₂-TPD result of CeCN-urea-N₂, CeCN-N₂ and g-C₃N₄

表 1 CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 样品 O 1s 的 XPS 的峰面积信息

Table 1 Peak information of O 1s XPS spectra of CeCN-urea-N₂ and CeCN-N₂

	吸附氧(O _C)		晶格氧(O _L)	
	峰位置/eV Peak position	峰面积/a.u. Peak area	峰位置/eV Peak position	峰面积/a.u. Peak area
CeCN-urea-N ₂	532.5	1360	—	—
CeCN-N ₂	532.7	1450	530.0	150

为什么 CeCN-urea-N₂ 具有更多的表面羟基物种呢? 在图 3a 中, 将 $g=2.03$ 和 $g=1.96$ 处的峰分别归属于总的物种浓度, 包括表界面和体相的超氧自由基和 Ce³⁺[54-57]. 对比两个峰强, 可以发现, 在 CeCN-urea-N₂ 的峰强较高, 说明 Ce³⁺ 含量高于 CeCN-N₂, 而 Ce³⁺ 可以作为 Lewis 碱位吸附羟基和水分子. 遗憾的是, 尽管实验测试了 Ce 3d 的 XPS 谱图, 但是可能是由于 Ce 的载量较低, Ce 3d 能谱信号的信噪比较大, 无法对其进行分峰拟合处理. 因此, CeCN-urea-N₂ 中表面吸附的羟基和水分子丰富, 有利于光催化还原 CO₂ 为 CH₄.

2.3 光催化还原 CO₂ 反应

CeCN-urea-N₂、CeCN-N₂ 和 g-C₃N₄ 催化剂的活性结果如图 4 所示. 光照 8 h 后, g-C₃N₄ 催化剂上只能检测到 CO, 而 CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 催化剂上能同时检测出 CO 和 CH₄, 且 CO 产率显著高于 g-C₃N₄. 而对比 CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 催化剂, CeCN-urea-N₂ 样品的 CO 产率是 CeCN-N₂ 样品的 2 倍左右, 而 CH₄ 产率是 CeCN-N₂ 样品的 10 倍以上, 这表明高分散性的 CeCN-N₂ 样品的 CH₄ 选择性

得到了显著提高. 同时相比于文献中不加牺牲剂和光敏剂的工作, CeCN-urea-N₂ 光催化剂具有较好的 CO₂ 还原性能(表 2)^[58-59]. 原位 ESR 检测 CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 样品中的二氧化碳自由基. 在图 4b 中, 5,5-二甲基-1-吡咯烷氧氮化物(DMPO)捕获的信号归因于生成的·CO₂⁻自由基. CeCN-urea-N₂ 上的·CO₂⁻自由基的信号强度比 CeCN-N₂ 上的信号强度更高, 表明·CO₂⁻自由基更容易在 CeCN-urea-N₂ 上生成. 结合上述结果, 可以得出 CeCN-urea-N₂ 上 Ce 与 g-C₃N₄ 间形成的强烈的相互作用促进了光生电荷转移和·CO₂⁻自由基的产生, 同时更多的表面吸附羟基和水分子促使质子攻击·CO₂⁻自由基, 提高了 CH₄ 的选择性.

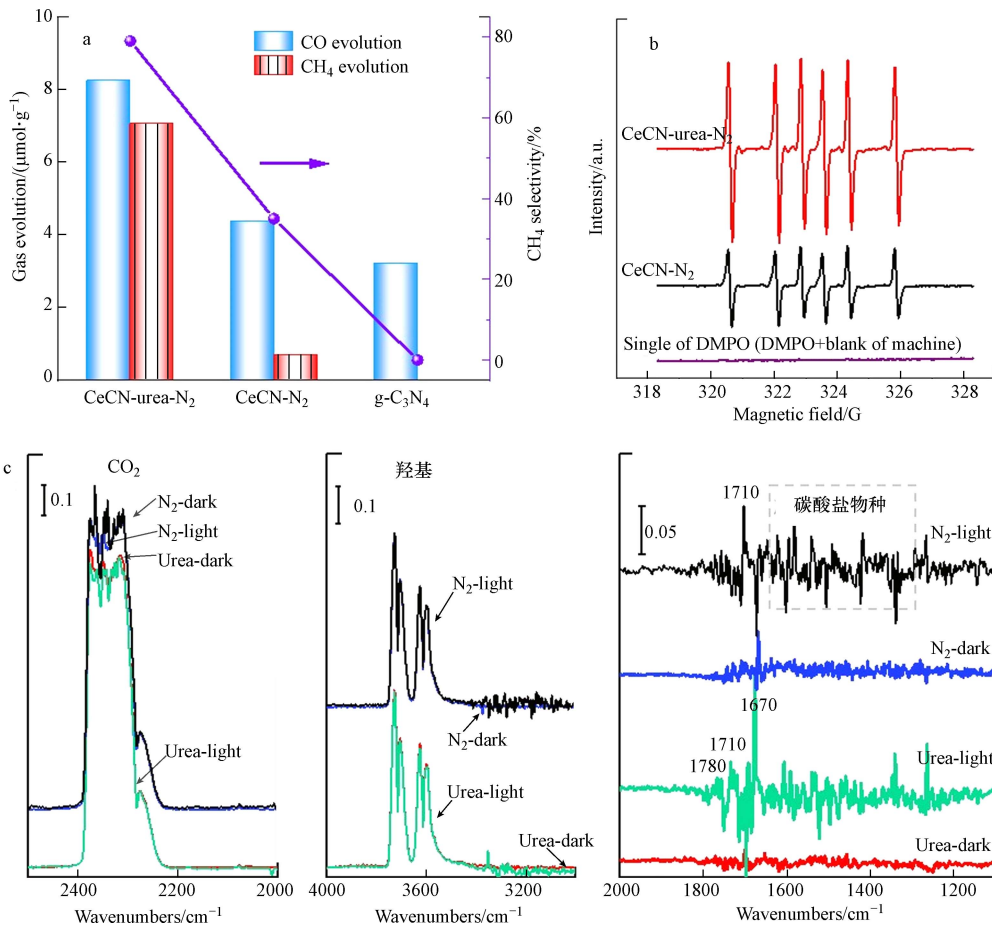


图 4 (a) CeCN 样品和 g-C₃N₄ 的光催化还原 CO₂ 的反应性能, (b)·CO₂⁻自由基的 ESR 信号, (c) CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 的黑暗和光照下的 CO₂ 吸附原位红外

Fig.4 (a) Activities of photocatalytic CO₂ reduction on CeCN samples and g-C₃N₄, (b) ESR signals of the radicals in the reaction and (c) *in situ* DRIFTS of CO₂-adsorption in dark or light of CeCN-urea-N₂ and CeCN-N₂

表 2 本工作光催化还原 CO₂ 的反应性能与文献的性能对比结果

Table 2 Comparison of CeCN-urea-N₂ production with relevant literature

催化剂 Photocatalyst	光源 Light source	CO产率/(mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹) CO production rate	CH ₄ 产率/(mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹) CH ₄ production rate	参考文献 References
CeCN-urea-N ₂	全光谱	1.03	0.88	本工作
M-CeO ₂	可见光	~0.95	~0.63	[58]
Common CeO ₂	可见光	~0.78	~0.44	
1% KBH-C ₃ N ₄	全光谱	0.25	0.88	[59]
g-C ₃ N ₄	全光谱	0.74	0.12	

2.4 光催化还原 CO₂ 反应机理

为了探究光催化还原 CO₂ 反应机理, 进行了黑暗和光照下 CeCN-urea-N₂ 和 CeCN-N₂ 样品的原位

CO₂ 吸附 DRIFTS. 如图 4c 所示, 分别比较了光照前后, 两个样品表面 CO₂ 的信号, 可以看到 CeCN-urea-N₂ 表面 CO₂ 的峰值强度略微减弱, 说明光照促使 CO₂ 在 CeCN-N₂ 上发生光催化还原过程, 主要生成 HCO₃⁻ (1670 cm⁻¹) 和 *CHO (1780 cm⁻¹) 关键中间物种, 这对于 CO 和 CH₄ 的产生非常重要. 而 CeCN-N₂ 样品, 光照后主要形成了碳酸盐 (1600—1300 cm⁻¹) 和羧基 (1710 cm⁻¹) 中间物种^[60-61], 但是 HCO₃⁻ (1670 cm⁻¹) 和 *CHO (1780 cm⁻¹) 关键中间物种较少, 所以 CO 和 CH₄ 的产量低. 对于 CeCN-urea-N₂, 光照后 3800—3200 cm⁻¹ 处的吸附羟基峰强稍微减弱, 说明吸附的 CO₂ 更容易与吸附的羟基发生反应, 促进 HCO₃⁻ 和 *CHO 关键中间物种生成. 因此, CeCN-urea-N₂ 更有利于 CO₂ 反应物的吸附和活化, 同时表面丰富的含氧官能团 (OH/H₂O) 充当质子源, 攻击活性中间物种 HCO₃⁻ 和 *CHO 产生大量 CH₄.

3 结论(Conclusion)

通过配位法成功地制备了 g-C₃N₄ 上高度分散 Ce 物种的光催化剂, 与浸渍法合成的 CeCN 样品相比, 由于尿素的配位作用, 在 CeCN-urea-N₂ 的样品表面没有观测到 CeO₂ 团聚颗粒. 同时 CeCN-urea-N₂ 界面处强烈的电子作用, 促进了光生电子的迁移, 以及表面丰富的吸附氧物种有利于 CH₄ 生成.

参考文献 (References)

- [1] SUN D R, FU Y H, LIU W J, et al. Studies on photocatalytic CO₂ reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and its derivatives: Towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks[J]. *Chemistry*, 2013, 19(42): 14279-14285.
- [2] LI D D, KASSYMOVA M, CAI X C, et al. Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 412: 213262.
- [3] YOUNAS M, REZAKAZEMI M, DAUD M, et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO₂ capture using metal-organic frameworks (MOFs)[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 80: 100849.
- [4] KURIKI R, YAMAMOTO M, HIGUCHI K, et al. Robust binding between carbon nitride nanosheets and a binuclear ruthenium(II) complex enabling durable, selective CO₂ reduction under visible light in aqueous solution[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(17): 4867-4871.
- [5] LI A, CAO Q, ZHOU G Y, et al. Three-phase photocatalysis for the enhanced selectivity and activity of CO₂ reduction on a hydrophobic surface[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(41): 14549-14555.
- [6] ZHANG F, LI Y H, QI M Y, et al. Boosting the activity and stability of Ag-Cu₂O/ZnO nanorods for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118380.
- [7] HAN Z, TANG C Z, WANG J J, et al. Atomically dispersed Ptⁿ⁺ species as highly active sites in Pt/In₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 394: 236-244.
- [8] de GREGORIO G L, BURDYN T, LOIUDICE A, et al. Facet-dependent selectivity of Cu catalysts in electrochemical CO₂ reduction at commercially viable current densities[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 4854-4862.
- [9] HE F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D/0D TiO₂/C₃N₄/Ti₃C₂ MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119006.
- [10] WANG X W, LI Q C, GAN L, et al. 3D macropore carbon-vacancy g-C₃N₄ constructed using polymethylmethacrylate spheres for enhanced photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 139-146.
- [11] PU Y, LUO Y D, WEI X Q, et al. Synergistic effects of Cu₂O-decorated CeO₂ on photocatalytic CO₂ reduction: Surface Lewis acid/base and oxygen defect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 580-586.
- [12] ZOU W X, DENG B, HU X X, et al. Crystal-plane-dependent metal oxide-support interaction in CeO₂/g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 111-118.
- [13] YANG X F, WANG A Q, QIAO B T, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [14] KAISER S K, CHEN Z P, FAUST AKL D, et al. Single-atom catalysts across the periodic table[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 11703-11809.
- [15] LI X G, BI W T, ZHANG L, et al. Single-atom Pt as co-catalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(12): 2427-2431.
- [16] GAO C, LOW J, LONG R, et al. Heterogeneous single-atom photocatalysts: Fundamentals and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 12175-12216.
- [17] ZHANG N Q, YE C L, YAN H, et al. Single-atom site catalysts for environmental catalysis[J]. *Nano Research*, 2020, 13(12): 3165-3182.

- [18] LU B Z, LIU Q M, CHEN S W. Electrocatalysis of single-atom sites: Impacts of atomic coordination[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(14): 7584-7618.
- [19] ZHANG J, WU X, CHEONG W C, et al. Cation vacancy stabilization of single-atomic-site Pt₁/Ni(OH)_x catalyst for diboration of alkynes and alkenes[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1002.
- [20] WAN J W, CHEN W X, JIA C Y, et al. Defect effects on TiO₂ nanosheets: Stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705369.
- [21] TANG N F, CONG Y, SHANG Q H, et al. Coordinatively unsaturated Al³⁺ sites anchored subnanometric ruthenium catalyst for hydrogenation of aromatics[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9): 5987-5991.
- [22] PETERSON E J, DeLARIVA A T, LIN S, et al. Low-temperature carbon monoxide oxidation catalysed by regenerable atomically dispersed palladium on alumina[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4885.
- [23] CHEN Y J, JI S F, WANG Y G, et al. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(24): 6937-6941.
- [24] ZHANG W J, JIANG P P, WANG Y, et al. Bottom-up approach to engineer a molybdenum-doped covalent-organic framework catalyst for selective oxidation reaction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(93): 51544-51547.
- [25] LIU L C, DÍAZ U, ARENAL R, et al. Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1): 132-138.
- [26] LU J, AYDIN C, BROWNING N D, et al. Imaging isolated gold atom catalytic sites in zeolite NaY[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2012, 51(24): 5842-5846.
- [27] ZHANG B, ASAKURA H, ZHANG J, et al. Stabilizing a Platinum¹ single-atom catalyst on supported phosphomolybdic acid without compromising hydrogenation activity[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2016, 55(29): 8319-8323.
- [28] HAN Y H, WANG Y G, CHEN W X, et al. Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt single atomic sites: Superior electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17269-17272.
- [29] YUAN X J, DUAN S L, WU G Y, et al. Enhanced catalytic ozonation performance of highly stabilized mesoporous ZnO doped g-C₃N₄ composite for efficient water decontamination[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 551: 129-138.
- [30] JIN R R, HU S Z, GUI J Z, et al. A convenient method to prepare novel rare earth metal Ce-doped carbon nitride with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(1): 17-23.
- [31] YUE B, LI Q Y, IWAI H, et al. Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, 12(3): 034401.
- [32] LI X Z, ZHU W, LU X W, et al. Integrated nanostructures of CeO₂/attapulgite/g-C₃N₄ as efficient catalyst for photocatalytic desulfurization: Mechanism, kinetics and influencing factors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 87-98.
- [33] WANG S Z, XU L J, WANG J L. Enhanced activation of peroxydisulfate through exfoliated oxygen-doping graphitic carbon nitride for degradation of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131066.
- [34] LI Y, LI X, ZHANG H W, et al. Porous graphitic carbon nitride for solar photocatalytic applications[J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(5): 765-786.
- [35] TANG Q J, SUN Z X, DENG S, et al. Decorating g-C₃N₄ with alkalized Ti₃C₂ MXene for promoted photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 406-417.
- [36] HUANG P P, HUANG J H, PANTOVICH S A, et al. Selective CO₂ reduction catalyzed by single cobalt sites on carbon nitride under visible-light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(47): 16042-16047.
- [37] 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 Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11869-11876.
- [38] GAO G P, JIAO Y, WACLAWIK E R, et al. Single atom (Pd/Pt) supported on graphitic carbon nitride as an efficient photocatalyst for visible-light reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(19): 6292-6297.
- [39] WANG M, SHEN M, JIN X X, et al. Exploring the enhancement effects of hetero-metal doping in CeO₂ on CO₂ photocatalytic reduction performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130987.
- [40] 邹伟欣, 于平平, 董林. 稀土铈基纳米材料在光催化消除环境污染物中的研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(8): 2505-2515.
ZOU W X, YU P P, DONG L. Research progress on ceria-based nanomaterials for photocatalytic elimination of environmental pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(8): 2505-2515 (in Chinese).
- [41] LI M L, ZHANG L X, WU M Y, et al. Mesoporous CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction by mutual component activations[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 145-155.
- [42] REN J, LIU X, GAO R H, et al. Morphology and crystal-plane effects of Zr-doped CeO₂ nanocrystals on the epoxidation of styrene with tert-butylhydroperoxide as the oxidant[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 681-687.
- [43] LI W Q, JIN L, GAO F, et al. Advantageous roles of phosphate decorated octahedral CeO₂{111}/g-C₃N₄ in boosting photocatalytic CO₂ reduction: Charge transfer bridge and Lewis basic site[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294: 120257.

- [44] PU Y, LI W Q, CAI Y D, et al. Effects of different treatment atmospheres on CeO₂/g-C₃N₄ photocatalytic CO₂ reduction: Good or bad?[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(8): 2827-2833.
- [45] XIE Y, PENG S H, FENG Y, et al. Enhanced mineralization of oxalate by highly active and Stable Ce(III)-Doped g-C₃N₄ catalyzed ozonation[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124612.
- [46] HE F, LI H Q, DING Y C, et al. The oxygen reduction reaction on graphitic carbon nitride supported single Ce atom and Ce_xPt_{6-x} cluster catalysts from first-principles[J]. *Carbon*, 2018, 130: 636-644.
- [47] YAO X J, KONG T T, CHEN L, et al. Enhanced low-temperature NH₃-SCR performance of MnO_x/CeO₂ catalysts by optimal solvent effect[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 407-415.
- [48] LI L L, TAN W, WEI X Q, et al. Mo doping as an effective strategy to boost low temperature NH₃-SCR performance of CeO₂/TiO₂ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 10-14.
- [49] KOETTGEN J, MARTIN M. Coordination numbers in Sm-doped ceria using X-ray absorption spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(11): 6333-6339.
- [50] ZHANG Y X, YOU R, LIU D S, et al. Carbonates-based noble metal-free lean NO_x trap catalysts MO_x-K₂CO₃/K₂Ti₈O₁₇ (M = Ce, Fe, Cu, Co) with superior catalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 2260-2276.
- [51] QU X Y, HU S Z, LI P, et al. The effect of embedding N vacancies into g-C₃N₄ on the photocatalytic H₂O₂ production ability via H₂ plasma treatment[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 86: 159-166.
- [52] CHEN X, CHEN X, YU E Q, et al. *in situ* pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO₂ catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 469-479.
- [53] WANG B W, CHI C M, XU M, et al. Plasma-catalytic removal of toluene over CeO₂-MnO_x catalysts in an atmosphere dielectric barrier discharge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 679-692.
- [54] LIU B, LIU J, XIN L, et al. Unraveling reactivity descriptors and structure sensitivity in low-temperature NH₃-SCR reaction over CeTiO_x catalysts: a combined computational and experimental study[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11: 7613-7636.
- [55] ZHAO K, QI J, YIN H J, et al. Efficient water oxidation under visible light by tuning surface defects on ceria nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(41): 20465-20470.
- [56] PENG M M, GANESH M, VINODH R, et al. Solvent free oxidation of ethylbenzene over Ce-BTC MOF[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(7): 1358-1364.
- [57] CHEN Y L, CAO X X, LIN B Z, et al. Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 845-852.
- [58] WANG Y G, BAI X, WANG F, et al. Nanocasting synthesis of chromium doped mesoporous CeO₂ with enhanced visible-light photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 372: 69-76.
- [59] WANG K, FU J L, ZHENG Y. Insights into photocatalytic CO₂ reduction on C₃N₄: Strategy of simultaneous B, K co-doping and enhancement by N vacancies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 270-282.
- [60] DICCIANNI J B, HU C T, DIAO T N. Insertion of CO₂ mediated by a (xantphos)Ni^I-alkyl species[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(39): 13865-13868.
- [61] ZHU C Z, WEI X Q, LI W Q, et al. Crystal-plane effects of CeO₂{110} and CeO₂{100} on photocatalytic CO₂ reduction: Synergistic interactions of oxygen defects and hydroxyl groups[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38): 14397-14406.