

# 光热协同催化分解水制氢研究：能质传输与转化视角下的挑战与突破

剡雪丽,王歆谥,曾梓玉,张诗悦,张永旺,赵鑫源,赵仕东,王 标,王树建,刘茂昌

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,陕西 西安 710049)

**摘要:** 太阳能光催化分解水制氢以其系统简单、成本低廉的优势,成为解决当前能源与环境问题、实现“双碳”目标的理想途径之一。然而,传统研究多聚焦于光催化材料本身,对反应界面(涉及气、液、固三相)能量和物质传输转换机制缺乏系统的跨尺度考量,致使整体光-氢转化效率长期处于较低水平。研究从能质传输与转化的角度出发,概述了光催化分解水制氢的基本原理和过程,并深入探讨了非稳态光吸收吸收与能量转化、缓慢的传质过程(特别是反应界面气泡成核、生长和脱附过程)以及极端地区水资源匮乏等瓶颈问题。针对这些挑战,提出了若干突破途径。首先,重点介绍了一种太阳能聚光-光热耦合反应系统,通过聚光技术实现光热协同,显著提高了太阳能的宽光谱利用率以及载流子的反应势能和转化效率。其次,详细论述了基于光热基底构建全新的液-固/气-固解耦型反应体系的理论和方法,有效克服三相体系中因气泡生成造成的传质限制。再次,阐述了利用太阳能分频技术和气固界面构建,实现空气集水与光催化分解水耦合制氢的策略,以应对水资源受限问题。最后,从工程化角度强调了系统设计及其规模示范的深远影响和重要意义,并对这一领域未来的研究方向提出了展望。

**关键词:** 水分解制氢;光催化;能质传输与转化;聚光光热效应;界面蒸发

中图分类号: O643; TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)12-0056-20

## Photothermal synergistic catalytic water splitting for H<sub>2</sub> production: challenges and breakthroughs from the perspective of energy and mass transfer and conversion

YAN Xueli, WANG Xinyi, ZENG Ziyu, ZHANG Shiyue, ZHANG Yongwang, ZHAO Xinyuan, ZHAO Shidong, WANG Biao, WANG Shujian, LIU Maochang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow for Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

**Abstract:** Solar photocatalytic water splitting for H<sub>2</sub> production, with a simple and cost-effective reaction system, holds significant promise for addressing the current energy and environmental crises while achieving the “dual carbon” goals. However, traditional studies have primarily centered on the design of photocatalytic materials, lacking a systematic and cross-scale understanding of the energy and mass transfer and conversion processes at the reaction interface (involving gas, liquid, and solid phases). This oversight has resulted in low solar-to-H<sub>2</sub> efficiency. This review elucidates the basic principle and processes of photocatalytic water splitting from the perspective of energy and mass flow, and delves into the bottlenecks, including non-steady-state light absorption and energy conversion, slow mass transfer processes (especially the nucleation, growth, and detachment of reaction interface bubbles, and the scarcity of water

收稿日期: 2024-10-13; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24101301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52276212); 苏州市科技计划资助项目(SYG202101); 中央高校基本科研业务费资助项目

作者简介: 剡雪丽(1996—), 女, 甘肃定西人, 博士研究生。E-mail: yxl1123@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 刘茂昌(1984—), 男, 江苏扬州人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: maochangliu@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 剡雪丽, 王歆谥, 曾梓玉, 等. 光热协同催化分解水制氢研究: 能质传输与转化视角下的挑战与突破[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 56-75.

YAN Xueli, WANG Xinyi, ZENG Ziyu, et al. Photothermal synergistic catalytic water splitting for H<sub>2</sub> production: challenges and breakthroughs from the perspective of energy and mass transfer and conversion[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 56-75.



resources in extreme regions. In response to these challenges, this review elaborates on several breakthrough approaches. Firstly, it introduces a solar concentrating-photothermal coupling reaction system, which significantly enhances the wide-spectrum utilization of solar energy and the reaction potential and conversion efficiency of photogenerated carriers by utilizing concentrated photothermal technology to synergize light and heat. Secondly, this review elaborates on the theoretical and methodological foundations for constructing a new liquid-solid/gas-solid decoupled reaction system based on photothermal substrate, effectively overcoming the mass transfer limitations caused by bubble formation in traditional three-phase systems. Thirdly, it discusses the strategy for hydrogen production by coupling with atmospheric water harvesting and photocatalytic water splitting to address water scarcity issues, utilizing solar frequency-division technology and gas-solid interface construction. Finally, from an engineering perspective, it emphasizes the significant impact and importance of system design and large-scale demonstration, and proposes future research directions in this field.

**Key words:** H<sub>2</sub> production from water splitting; photocatalysis; energy and mass transfer and conversion; concentrated photothermal effect; interfacial evaporation

## 0 引言

长期以来,化石燃料是世界上主要的能源和原料,用于生产许多重要的化学产品,如塑料、化肥等。然而,作为不可再生能源,化石燃料的持续消费使得全球能源危机和由此产生的环境污染问题日益严重<sup>[1]</sup>。我国在 2020 年正式提出“2030 年前碳达峰、2060 年前碳中和”的战略目标,并将其写入 2021 年政府工作报告和“十四五”规划中<sup>[2]</sup>。国际能源署于 2021 年 5 月发布了一项题为《2050 年净零排放:全球能源行业路线图》的战略,指出了清洁能源开发和利用的未来方向<sup>[3]</sup>。开发高效、清洁、可再生的新能源以缓解能源紧缺和环境污染问题是当前面临的重要课题。

氢气(H<sub>2</sub>)具有来源广泛、高质量能量密度(143 MJ/kg)、燃烧产物清洁等优势,被视为未来的理想能源。光催化分解水制氢以光催化剂为载体,太阳能和水为能量和物质输入,是实现清洁、高效、低成本制氢的理想方式,极具发展前景<sup>[4]</sup>。1972 年日本科学家首次发现紫外光照射的光电极可以分解水制取 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>[5]</sup>。在过去的几十年里,世界各国研究人员聚焦于光催化材料本身性质及化学反应机理,采用了许多策略来开发高效稳定的光催化剂,包括能带结构调节<sup>[6-7]</sup>、形貌调控<sup>[8]</sup>、元素掺杂<sup>[6,9]</sup>、异质结构建<sup>[10-11]</sup>、单原子催化<sup>[12-13]</sup>和外场调节<sup>[14-15]</sup>。

尽管催化材料的设计取得了巨大的进步,但光催化分解水的广泛实施仍然面临着重大挑战。光催化分解水制氢发生于光催化材料表面附近的液相区域,其反应过程中的物质流和能量流变化剧烈<sup>[16-17]</sup>。发生于光催化剂表面的多相氧化还原反应一方面受到催化剂本身提供的有效光生载流子数量的影响,另一方面也取决于反应体系中反应物和气体产物经边界层传输转化及分离的速率。特别是液相体系中 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 气泡的成核、生长、脱附是整个光催化反应

过程核心速控步骤之一,具有重要而复杂的影响<sup>[18]</sup>。催化剂颗粒表面气泡的存在会影响材料光吸收进而影响催化活性。现在比较有前景的催化剂仍然表现出较低的本征活性,往往需要通过表面负载合适的助催化剂(多为贵金属)以降低表面反应势垒,最终提高催化性能。这说明整个催化反应过程的瓶颈是能量与物质在多相反应界面的传输与转化,即激发电子如何在反应界面多物理场作用下将能量传递给反应介质。随着光催化材料量子效率的提升,气泡的析出过程所带来的相界面传质等问题逐渐凸显,甚至可能成为影响光催化过程、体系效率的关键<sup>[16-17]</sup>。

因此,探明并优化制约光催化反应的瓶颈,即反应过程中的能质传输与转化对于实现高效的光-氢转化具有重要意义。此外,将科学与工程相结合,实现大规模和可操作的系统设计对于实现工业化势在必行。基于此,笔者根据现有文献资料,综述了光催化分解水制氢的基本原理和相应的物质流和能量流,论述了基于其能质传输与转化的优化策略、系统设计及其大规模示范,为构建高效的光催化分解水系统提供参考。

## 1 光催化分解水制氢过程

### 1.1 光催化分解水制氢反应机理

太阳能光催化分解水微观反应过程主要包括:半导体光催化剂吸收光能产生电子和空穴(光生载流子),光生载流子分离并迁移至催化剂表面发生氧化还原反应 3 个主要过程(图 1a)<sup>[4]</sup>。具体而言,半导体经能量大于其带隙的入射光辐照下产生光激发,价带(VB)中的电子被激发到导带(CB),电子和空穴分别迅速弛豫到 CB 底部和 VB 顶部。增强半导体的光吸收能力对于优化该过程具有深远意义<sup>[6,19]</sup>。一方面可以调控半导体的能带结构,另一方面可以使光催化剂使尽可能地有效利用可见光或近红外光。这是因为紫外光只覆盖不到太阳总光

谱的4%，而大多数光落在可见光和近红外区域。随后，光生电子和空穴克服库仑引力通过扩散由半导体的体相迁移到表面的活性位点以驱动催化反应<sup>[20]</sup>。由于高能光生电子和空穴倾向于直接复合释放能量并衰变到基态以及存在于光催化剂体相和表面的可作为复合中心的多重缺陷，载流子分离和复合相互竞争，进一步缩短了光生电荷的寿命<sup>[21]</sup>。因此可以通过构筑异质结诱导界面处形成内建电场促进载流子快速分离或者提高材料本身的结晶度与抑制缺陷来减小载流子体相传输阻力等手段来改性材

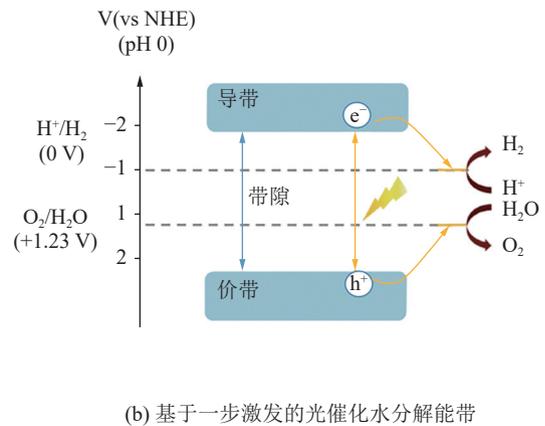
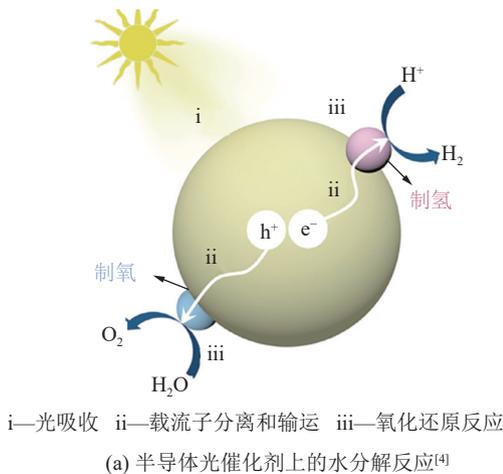


图1 太阳能光催化分解水微观反应过程<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Solar photocatalytic water splitting microreaction process<sup>[4]</sup>

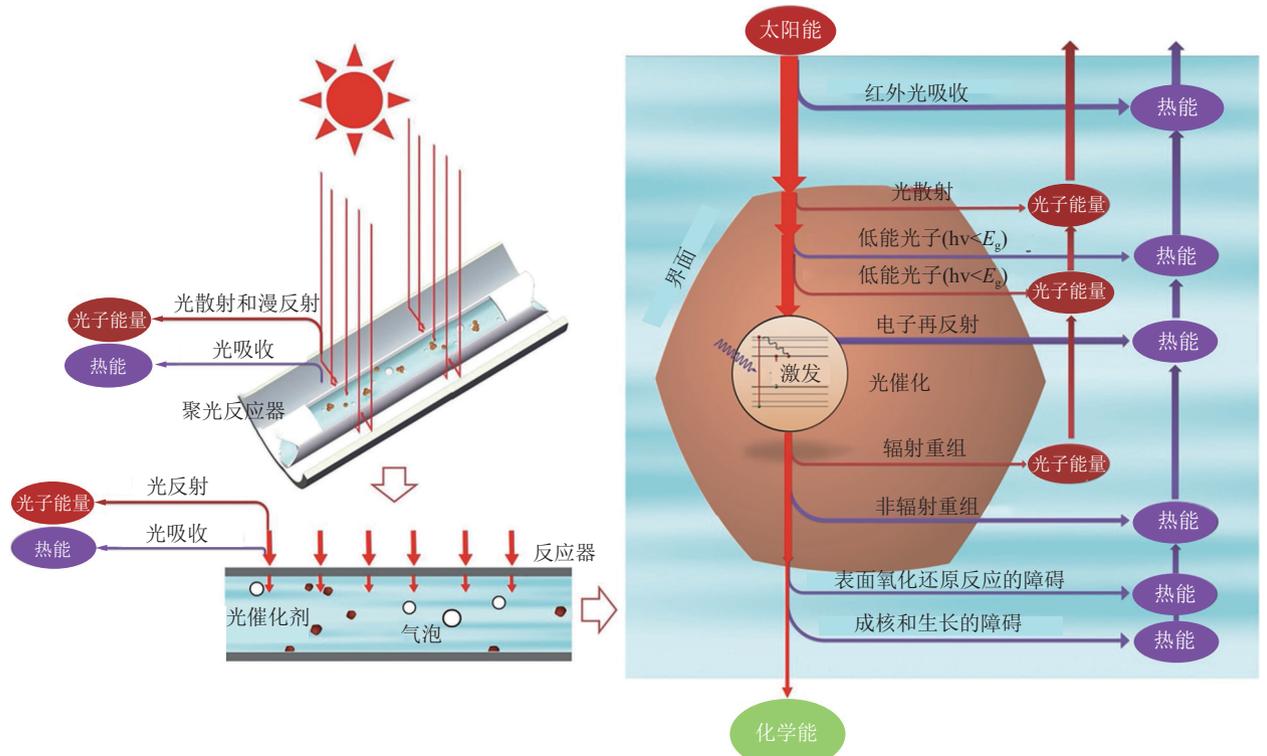
## 1.2 能质传输与转化分析

考虑到实际应用，光催化制氢系统不可避免地要由多个不同的功能模块构成。能量流表示太阳能通过聚光器、反应器、反应溶液和光催化剂的传递和转换。光催化水分解过程中的能量流如图2a所示。在传统的光催化体系中，大部分入射光将被聚光器和反应器吸收和散射。其余的光将穿透反应器到达液相反应介质，其中大部分近红外光将被水溶液吸收以热能形式而被损耗，而到达光催化剂表面的一部分光也会被散射而损耗。对于光催化剂而言，到达其表面的低能光子无法产生电子-空穴对，并以光子和热能形式被浪费；而高能光子激发化学反应后，其中部分能量分别由于电子弛豫及载流子复合造成热能和光热形式的损耗<sup>[23]</sup>。因此，最终只有少部分的太阳能被利用转化为H<sub>2</sub>，大部分在反应过程中以光能和热能被损耗。辐照光谱的利用不足一直是传统的光催化系统的一个显著缺点。尽管近红外光不能用于光激发，但是能引起明显的热效应。然而，这种热效应却常常被忽视，甚至在多数研究中通过外部冷却系统加以消除。此外，液相反应中的电子弛豫、非辐射复合以及红外光谱吸收

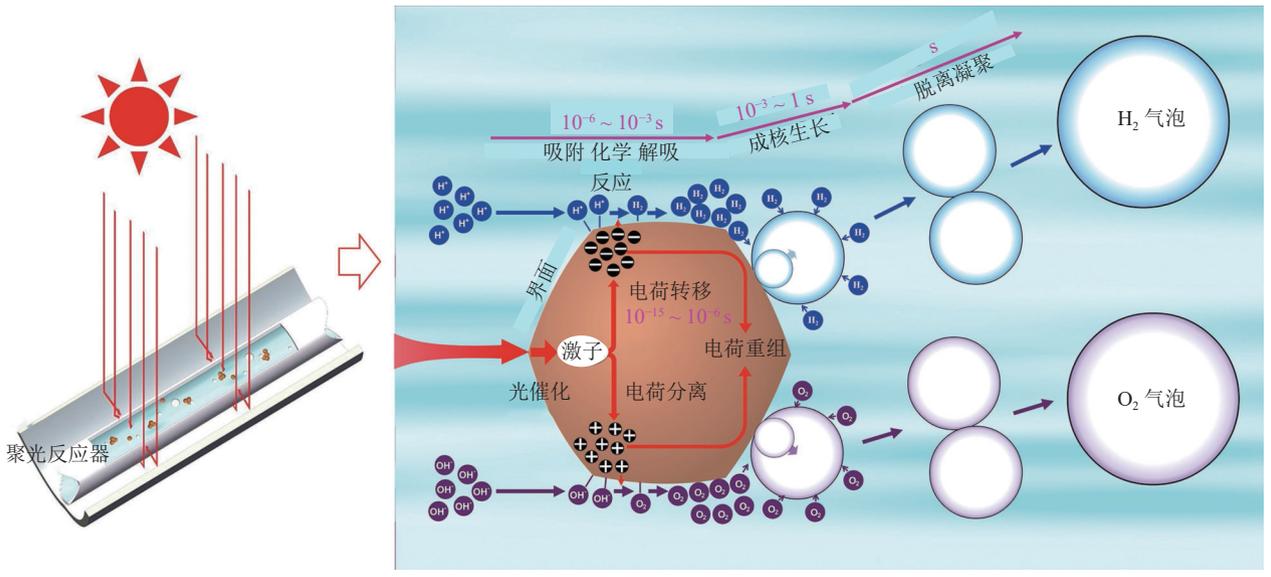
料的载流子传输特性，实现初步的载流子在体相的高效分离与迁移<sup>[6, 22]</sup>。最后，位于表面活性位点的载流子发生氧化还原反应，即光生电子还原质子生成H<sub>2</sub>，而光生空穴氧化水释放O<sub>2</sub>。从化学反应角度而言，产氧反应过程涉及多步质子耦合电子转移、质子还原和水氧化反应，具有缓慢的动力学，并进一步增加了其热力学的激活势垒<sup>[20]</sup>。负载合适的助催化剂将降低活化势垒并促进电荷传输。如图1b所示，为了满足热力学要求，CB和VB的位置应跨越水分解的氧化还原电位，以克服自由能的变化。

过程等都能产生显著的热效应。因此，利用太阳能的光热协同效应为光催化反应性能的提升提供了一条可行的途径。聚光催化通过高通量光子和热流的结合，展现了最大化太阳能利用的潜力。高通量光子能显著提高电子-空穴对的生成效率，而高密度的热流则有效提高了反应温度，从而大幅促进了光催化过程。因此，通过耦合太阳能聚光器和反应器，能够深度优化太阳能的整体利用效益，实现多物理场的有效融合。

物质流是指光催化过程中涉及的多相环境中反应物和生成物的传递与转化。如图2a所示，在传统的三相反应体系中，水分子流向光催化反应部位，经过扩散、吸附和表面反应过程生成H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>。随后，生成的分子随化学能离开光催化剂，通过成核和生长过程产生气泡。在该过程中，H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>气泡在液相环境中的成核、生长、脱附是整个光催化反应过程核心速控步骤之一。首先，光催化剂颗粒表面产生的气泡通过散射和反射效应阻碍了光的吸收。其次，催化剂表面生成的气泡受到催化剂的吸附和周围液相体系的压力而无法及时脱附，进一步占据催化剂活性位点，影响催化剂与水分子的吸附。最



(a) 光催化分解水制氢过程的能量流



(b) 光催化分解水过程的能质传输与转化

图2 光催化分解水过程的能质传输与转化示意<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of energy flow and mass flow within whole-process photocatalytic water splitting<sup>[18]</sup>

后, 从时空角度而言, 光催化反应生成的气泡的大小在  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。气泡完成成核-生长-脱附过程通常需要  $1 \sim 100 \text{ s}$ 。气泡的缓慢传质慢于界面催化反应, 不仅导致水溶液中  $H_2$  和  $O_2$  分子的聚集, 从而引起严重的逆反应, 而且进一步加剧光生载流子的复合, 降低光催化反应效率<sup>[23]</sup>。基于此, 可以在光热基础上构建新型的光催化反应体系, 将传统的三相(液-气-固)反应解耦为两相(液-固/气-

固) 反应体系, 避免气泡的生成, 实现高效的质量传输。此外, 传统的光催化体系需要定期补充纯化的液态水, 这涉及一系列的运输、监管和成本问题, 尤其是对于极端地区而言<sup>[24]</sup>。因此, 可以将空气中的水分作为制氢的物质输入。

在光催化过程中, 能量流和物质流并非孤立发生, 它们彼此依赖、互为条件, 其时空尺度的不匹配导致了较低的光-氢转化。如图 2b 所示, 光子经

聚光器、反应釜和反应溶液的传输过程为  $10^{-14} \sim 10^{-9}$  s, 光催化剂内部电荷激发、分离和转移过程为  $10^{-15} \sim 10^{-6}$  s。而表面催化过程包括吸附、化学反应和脱附, 时间尺度为  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  s<sup>[23]</sup>。其中, 较慢的界面催化过程将导致光激发电荷聚集, 使电荷重组严重。气泡的成核、生长、脱离和合并的时间尺度为  $10^{-3} \sim 1$  s。这种较慢的传质过程会导致水溶液中  $H_2$  和  $O_2$  聚集, 从而导致严重的逆反应。同时, 在界面处产生的气泡可以占据一些光催化反应的活性位点。除了时间尺度的不同, 不同组分空间尺度的不同也使得太阳能转化为  $H_2$  的“能量之路”很难畅通。

## 2 基于能质传输与转化的优化策略

### 2.1 聚光光热耦合

虽然研究人员已经探索了多种光催化剂, 并将其应用于各种用途, 但大多数报道的光催化剂, 如  $TiO_2$ 、 $CdS$  和  $ZnO$ , 只能吸收太阳光中的紫外光和少量可见光, 大量可见光和红外光不能被利用, 导致太阳光的利用效率很低。阻碍了太阳能在光催化中的充分利用。针对上述问题, 研究人员提出了一种利用可见光-近红外光来诱导光热效应来促进光催化过程, 该策略为进一步提升光催化效率提供了全新的解决思路。

首先, 传统光催化反应的效率通常受到反应温度的限制。YANG 等<sup>[25]</sup>指出,  $ZnIn_2S_4$  (ZIS) 在不

同温度下的光催化制氢活性存在显著差异, 较低的温度会导致光催化活性减弱, 而通过光热效应能够显著提高反应温度, 从而加速光催化反应。基于此, 该团队以  $Mo_2C$  (MC) 为光热材料, ZIS 为光催化剂材料, 构建了 MC-ZIS I 型异质结材料, 其光催化分解水制氢的机制如图 3a 所示。光热效应在光催化活性的提高中起着至关重要的作用。在 AM1.5 光下, 传统 ZIS 的温度仅为  $76.6\text{ }^\circ\text{C}$ , 而包含了无定形的 MC 的复合材料 MC-ZIS-2 温度迅速上升至  $124.1\text{ }^\circ\text{C}$  (图 3b), 相应地, MC-ZIS-2 的光催化效率 ( $40.93\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ) 显著高于 ZIS ( $8.54\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ) (图 3c), 这表明光热效应在 MC-ZIS 中的贡献是显而易见的。这种效应的提升与 MC 的热吸收特性密切相关。MC-ZIS-2 集成了异质结效应、助催化剂效应和光热效应。这种集成效应不仅提高了光吸收能力, 还增强了载流子的分离和迁移, 从而进一步提升了光催化性能。

光热辅助光催化制氢能有效吸收近红外光并将其转化为热能, 从而提高反应系统的温度, 有助于加速反应物分子的迁移、吸附和反应。SHI 等<sup>[26]</sup>构建了  $Co_3O_4$ -ZIS 复合材料, 并揭示了高频光子主导光催化反应, 而低频光子转化为热能以提高光催化反应这一现象 (图 3d)。在紫外-可见-红外光照射下,  $Co_3O_4$ -ZIS 吸收的紫外光几乎全部转化为具有高氧化还原电位的载体。S 型界面电荷转移路径在 ZIS 的 CB 中保留了更多的电子, 三乙醇胺消耗了

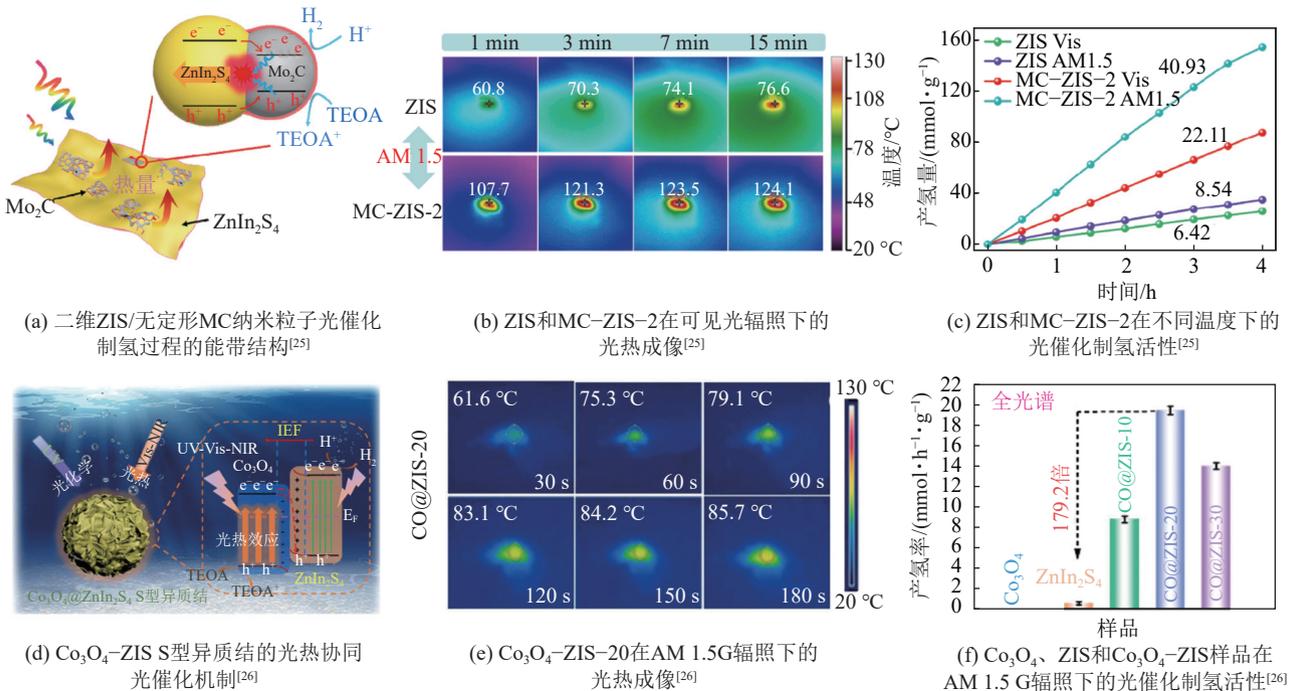


图3 光热协同催化助力制氢反应温度提升与效率优化

Fig. 3 Photothermal synergistic catalysis for hydrogen production with optimization of reaction temperature and efficiency

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 VB 中的空穴, 进一步抑制了载流子的复合。同时, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIS 可以将捕获的大部分可见光-近红外光以非弛豫辐射的方式转化为热, 这不仅使光生载流子具有更多的能量, 而且提高了反应溶液的温度。反应溶液温度的升高进一步加速了异质界面中的电荷转移。在 AM1.5 G 辐照下, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIS-20 粉末随辐照时间增加的温度变化情况如图 3e 所示, 进一步直观表现了温度在光热材料下的迅速上升。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIS 在 AM1.5 G 和实际阳光照射下分别表现出约 18.9 和 9.8 mmol/(g · h) 的制氢活性 (图 3f)。

光热效应可以显著提高在近红外光照射下的光催化性能, 实现更好的全光谱利用。光热效应通过提高载流子密度和促进载流子迁移增强了光催化活性。在近红外光照射下, 材料的温度升高会导致载流子 (电子和空穴) 的生成量增加, 进而提高了光生载流子的浓度。这种浓度的增加不仅提升了反应速率, 还能减少复合的几率, 使得更多的光生电子能够有效地参与到催化反应中。YANG 等<sup>[27]</sup> 将 SnSe 纳米颗粒作为“热岛”, 与 ZIS 单层材料复合构建 SnSe/ZIS, 探究在可见光和近红外光下的光催化制氢。SnSe/ZIS 的反应机制如图 4a 所示。在光催化过程中, 单层 ZIS 在光照射下吸收光子生成光生电子和空穴, 电子从其 VB 转移到 CB, 并进一步逸出到表面参与光催化反应。同时, SnSe 的光激发产生的电子可以从其 VB 向 CB 迁移, 并且从 CB 不断跃迁, 直至与空穴复合。在此过程中, 纳米粒子 SnSe 的高能光生电子与晶格相互作用, 将其能量传递给声子进行光热转换。因此, SnSe 作为一个“热岛”释放热量, 使其周围的温度升高, 如图 4b 所示, 其光热效应引起的局部温度升高会加速 ZIS 的光催化反应, 从而提高 ZIS 的光催化性能 SnSe/ZIS 在可见光照射下的制氢活性高达 5 058 μmol/(g · h), 为单层 ZIS (1 691 μmol/(g · h)) 的 3 倍 (图 4c)。此外, 引入近红外光辐照后, 制氢活性进一步提高至 5 656 μmol/(g · h), 意味着近红外辐照产生的光热效应对光催化活性的贡献高达 11.8%。同时光热效应还可以提升载流子分离效率和光子的利用。

光热效应通过降低分解水的表观活化能 (Ea) 来激活吸附水的 H-OH 键, 以改善水分解的缓慢动力学。YE 等<sup>[28]</sup> 则将非贵金属助催化剂 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (NCS) 与半导体纳米花 ZIS 复合形成 NCS/ZIS 复合材料, 其光催化机制如图 4d 所示。NCS 具有局部表面等离子体共振效应, 拓展了近红外区域的光吸收, 实现了高效的太阳能光谱利用。此外, NCS 通过光热效应激活了吸附水的 H-OH 键, 从而改善了水分子的反应动力学。ZIS 分解水制氢反应的吉布斯自

由能 (ΔG) 变化如图 4e 所示, ΔG(限速步骤) 增加最大的是水解离 (2.94 eV), 即吸附态的水 (\*H<sub>2</sub>O) 得到电子, 还原为氢质子 (\*H)。负载 NCS 后, 限速步骤的 ΔG 势垒显著下降至 1.62 eV。此外, NCS/ZIS-5 的 Ea 与 ZIS (50.5 kJ/mol) 相比显著下降至 38.8 kJ/mol (图 4f)。在 AM1.5G 辐照下, NCS/ZIS-5 显示出优异的光催化性能, 其制氢活性达到了 10 287.7 μmol/(g · h) (图 4g)。

聚光光催化是一种特殊类型的光化学过程, 在聚光条件下, 由光热协同作用驱动, 提供高密度光子和热流, 其中高密度光子产生光生载流子流驱动光催化, 而高密度热流则辅助加速光催化过程。一方面, 聚光光催化可以利用紫外-可见光范围内高通量的光子用于光生电子的产生; 另一方面, 利用部分可见-红外光范围的热效应提高了反应温度。此外, 聚光光催化可以通过减少使用昂贵的助催化剂降低太阳能制氢的成本, 这对大规模应用至关重要。虽然聚光光催化具有明显的优势, 但对聚光光催化的研究还处于起步阶段, 目前关于太阳能光热在聚光光催化中协同利用的报道较少。更重要的是, 聚光太阳能的利用可能会带来新的反应规律和太阳能制氢机制。WEI 等<sup>[29]</sup> 等利用 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂, 深入研究了聚光对催化剂的反应机理的影响, 如图 5a 所示。在光照强度为 36 kW/m<sup>2</sup> 的辐照条件下, 将传统光催化中活性低、对紫外光敏感的 TiO<sub>2</sub> 原位还原为具有全光谱吸收的蓝色 TiO<sub>2</sub>, 在无助催化剂作用下实现了超高的制氢速率 (235.8 μmol/h)。不同光照强度下的样品温度变化如图 5b 所示。在 90 °C 下, 15 kW/m<sup>2</sup> 的光照条件下的制氢活性比在 90 °C 下 1 kW/m<sup>2</sup> 的辐照下高出 16 倍, 比在 25 °C 下 15 kW/m<sup>2</sup> 的条件下高出 43 倍 (图 5c—图 5d), 这凸显了光照和温度对 H<sub>2</sub> 产率效率的影响。与传统光催化相比, 这些优异的性能归因于高密度的热通量加速载流子传输速率和高密度光子通量拓宽载流子传输通道的光热协同作用。

聚光光催化可视为一种特殊类型的受光子-光子协同、光子-声子转化、光热耦合多重效应影响的多物理场光化学过程。通过聚光-光热耦合, 可以强化光生载流子产生、迁移和表界面能质传输。聚光照射可提供高密度光子流和热流量<sup>[30]</sup>, 光子之间的碰撞、弛豫与衰变加剧 (光子-光子协同效应), 能量逐渐以声子的形式散失 (光子-声子转化效应), 而这些衰变产生的热声子能进一步作用于高能量光子, 提高半导体材料内部电子对光子能量的吸收效率, 促进高密度光生载流子的生成, 并减少载流子传输过程中的阻力损失, 延长载流子的

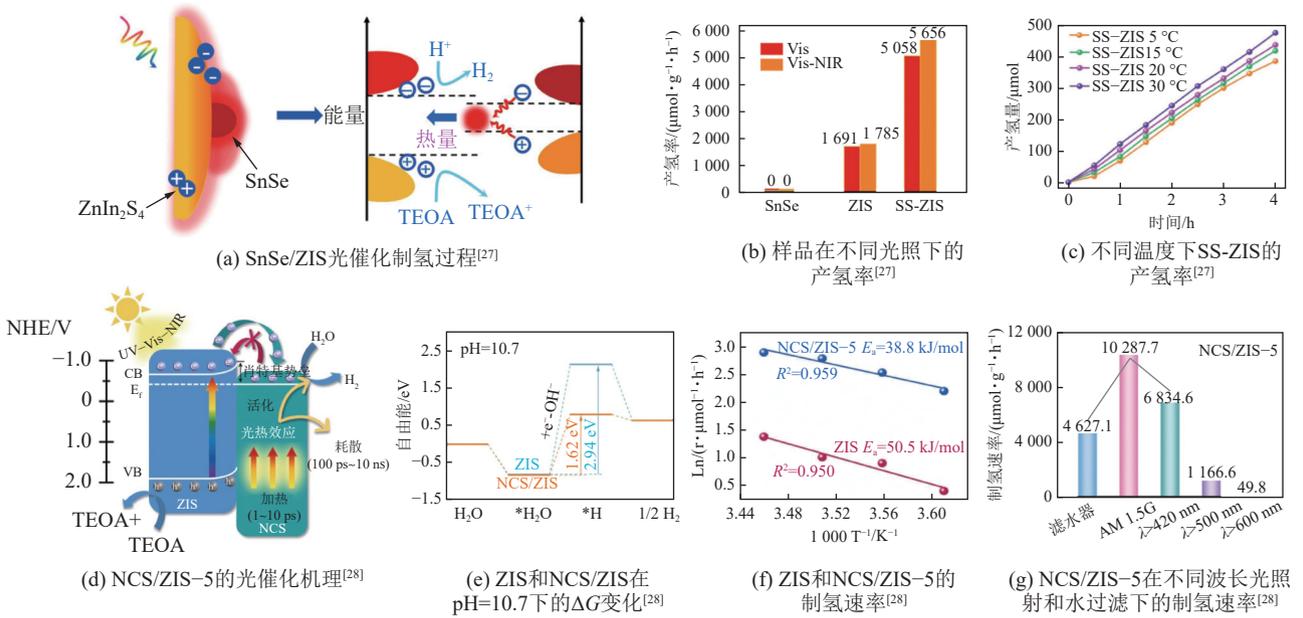


图4 光热效应助力光催化分解水的全光谱利用及动力学改善

Fig. 4 Full-spectrum utilization and kinetic improvement of photocatalytic water splitting fueled by photothermal effects

寿命<sup>[31]</sup>。此外，高强度光能所产生的高密度热通量以及局部加热和整体加热的热效应，可通过使用残余的紫外光、部分可见光和近红外光提高反应温度，有利于降低表面化学反应能垒，最终以光热协同的方式进一步促进光催化反应过程的进行。在现有研究中，高效的聚光光催化主要是通过光催化反应器上装配聚光设备实现。如图5e—图5h所示，目前商业聚光太阳能系统中使用的主流太阳能聚光装置包括：抛物面槽式聚光器、线性菲涅耳聚光器、碟式聚光器系统和中央塔式聚光器<sup>[32]</sup>。聚光比是衡量聚光水平的重要参数，定义为聚光器孔径面积与接收器孔径面积之比<sup>[33]</sup>。线性聚光器的聚光

比最高可达100，而焦点聚光器的聚光比则可达到3000<sup>[34]</sup>。在高聚光比条件下，反应器的运行温度大幅升高，借助热效应可显著增强化学反应的速率及其动力学特性<sup>[35]</sup>。然而，高聚光比聚光器可能面临因热对流效应引发的热量流失问题，且温度的提升可能导致化学平衡向逆反应方向偏移，从而影响反应的整体效率<sup>[36]</sup>。因此，在选择合适的太阳能聚光设备及其理想应用的聚光比时，需进行全面的考量。通常情况下，相较于高聚光比的焦点聚光器，低聚光比的线性聚光器在提升光催化效率方面更具优势<sup>[37]</sup>。在光催化反应中，颗粒催化剂可直接分散在反应物溶液中，使得反应器能够便捷地与抛物面

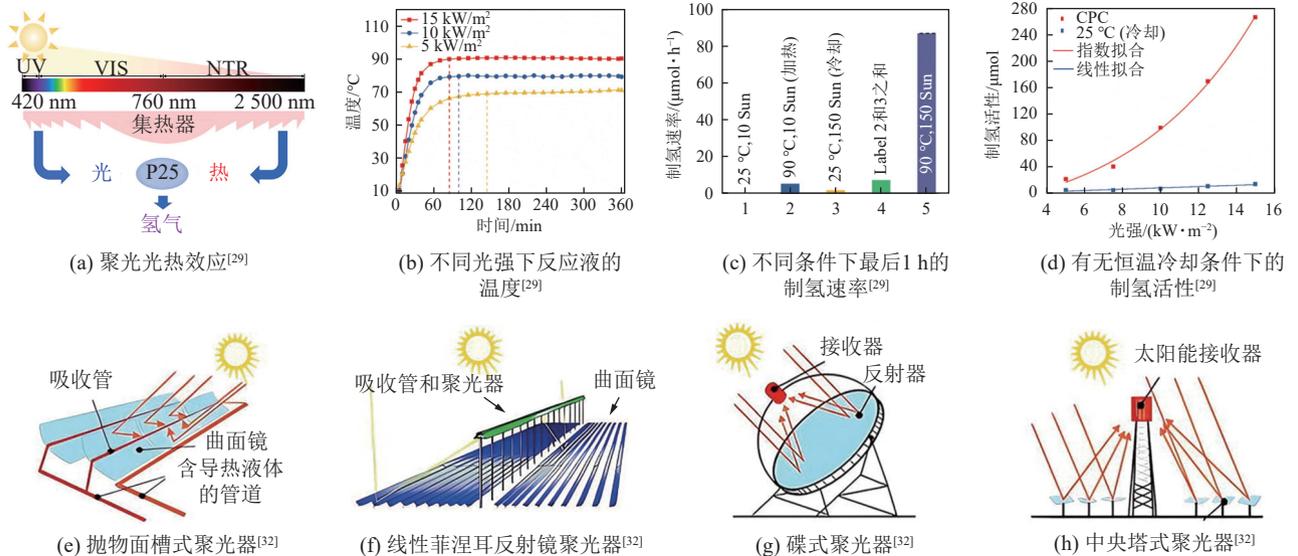


图5 聚光光催化及太阳能聚光装置

Fig. 5 Concentrated Photocatalysis and Solar Concentrators

槽式聚光器或线性菲涅耳聚光器直接集成。鉴于此, 在聚光光催化领域, 抛物面槽式聚光器和线性菲涅耳聚光器更具优势。

综上所述, 聚光光热耦合在拓宽太阳能光谱利用率, 突破反应温度限制以及优化能量流分布方面展现出显著优势。表 1 对基于该策略的光催化分解水体系的关键指标进行了归纳总结。然而, 太阳光具有波动性, 在实际应用聚光光热耦合光催化时,

仅依靠聚光器和光催化反应器的耦合无法最大化实现太阳能的高效利用。因此, 光热聚光的实现需要在上述基础上进一步集成光学追踪系统。具体而言, 通过光学传感器及天文算法结合可实现在极端天气或晴天条件下太阳能方位的自主精准跟踪。同时, 还需统筹风速、故障诊断、角度偏差、昼夜模式等多维度信号, 完成智能远程式多功能并行信号调配及调度。

表 1 基于聚光光热耦合的光催化体系的关键指标归纳

Table 1 Summarization of key indicators of photocatalytic system based on concentrating light photothermal coupling

催化剂	光热组分	光照条件	制氢活性	STH	参考文献
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Mo <sub>2</sub> C	AM1.5 (100 mW/cm <sup>2</sup> )	40.93 mmol/(g · h)	—	[25]
FeS <sub>2</sub> -ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	FeS <sub>2</sub>	AM1.5 (1 000 W/m <sup>2</sup> )	5.05 mmol/(g · h)	—	[38]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	AM1.5	18.9 mmol/(g · h)	—	[26]
SnSe-ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	SnSe	NIR	5 656 μmol/(g · h)	—	[27]
Cu <sub>2-x</sub> S-ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Cu <sub>2-x</sub> S	—	4 653.43 μmol/(g · h)	—	[39]
CoP-Ni <sub>2</sub> P/CZS	CoP-Ni <sub>2</sub> P	720 nm	78.32 mmol/(g · h)	—	[40]
NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	AM1.5	10 287.7 μmol/(g · h)	—	[28]
TiO <sub>2</sub>	—	3 600 W/m <sup>2</sup>	235.8 μmol/h	1.6 %	[29]

## 2.2 光热界面解耦

传统的固-液-气三相光催化制氢系统存在一些不良缺陷, 会降低光催化反应系统的制氢效率。典型的光催化分解水体系是通过搅拌将光催化剂分散到水中。这会导致太阳光到达催化剂表面的过程中, 水对太阳光的吸收和散射导致太阳光的利用不足。其次, 在传统固-液-气三相反应体系中缓慢的气体脱附过程也极大地限制了光催化反应的效率。分散在光催化剂和反应体系表面的气泡, 不仅可以通过光的散射和反射来降低光辐射的强度, 而且还占据光催化剂表面的活性位点, 从而影响光催化剂对光的吸收, 减慢光催化制氢的速率。最后, 在热力学上, 光催化剂在液态水分子的吸附过程中具有很高的界面势垒, 意味着水分子需要克服较大的能量障碍才能与催化剂表面接触, 这也制约着光催化分解水的效率。

目前大多数光催化剂只能吸收紫外光和部分可见光, 因此扩大太阳光谱响应范围和利用红外光进行光热协同是提高光催化水分解能量转换效率的关键措施。而热场作为一种基本的外场控制策略, 是传统化学反应中使用频率最高的一种, 也与光催化密切相关。热场辅助光催化可以结合热效应和光催化的优点, 获得更高的催化活性。但液相反应过程

中的热损失和缓慢的传质过程仍然导致了低能量转换效率。因此, 可以通过光热-界面解耦策略, 增加整体反应体系温度, 实现反应体系由固-液-气三相到液-固/气-固解耦型的转化, 大幅降低界面处 H<sub>2</sub> 的输运阻力, 解除光生电子界面反应速率与气泡脱附速率之间的相互制约, 从根本上改变三相催化界面缓慢的能质传输和转化过程<sup>[23]</sup>。鉴于此, 本节介绍了针对传统固-液-气三相光催化系统的固有缺陷不同研究者所做出的系统创新。其次, 从动力学和热力学的角度讨论了这种新型光催化分解水系统显著提高光催化反应效率的内在机理。

光热-界面解耦的设计可以实现太阳光的高效利用, 极大程度地降低热损失。DING 等<sup>[41]</sup>设计了一种基于碳化三聚氰胺泡沫 (C-MF) 为基底的空间分离光热耦合光催化反应系统, 实现了太阳能光谱的高效利用, 其中 C-MF 用于吸收可见光和红外光, Cu<sub>0.04</sub>In<sub>0.25</sub>ZnS<sub>y</sub>-Ru (CIZS-Ru) 作为光催化剂吸收紫外线和可见光 (图 6a)。通过比较底部、液位和自浮 3 种模式, 发现催化体系在水溶液的不同位置对制氢活性有显著影响 (图 6b), 其中 CIZS-Ru 位于水溶液表面时形成了光热气-固双相光催化系统, 制氢活性 (959 μmol/h) 最优。这种光催化活性的增强来自于基底光热效应的增强。为了进一步了解热

效应与制氢之间的内在关系,利用密度泛函理论(DFT)计算了制氢反应的 $\Delta G$ (图6c),包括水分子的吸附、氢原子的吸附和 $H_2$ 的生成3个部分,温度的升高明显降低了光催化反应的能垒,有利于 $H_2$ 逸出。此外,LI等<sup>[42]</sup>还在水-空气界面处设计了负载K-SrTiO<sub>3</sub>的二氧化硅棉(TiN SW)(图6d),以进一步优化太阳能光谱利用率并提高能量转换效率。TiN SW基底具有较高的光吸收率,在一个太阳下的水蒸发速率为 $3.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (图6e)。光催化试验和DFT计算表明,热效应将液态水转化为水蒸气,从而降低光催化反应势垒,并且提高了催化产物的传输速率。因此,这种气固体系最高制氢速率达到 $275.46 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,太阳能- $H_2$ (STH)效率为1.81%,是传统三相系统的2倍以上(图6f)。

另一方面,从物质流的角度看,如果产生的气泡不能及时从催化剂表面脱附到外部体系中,就会影响光催化剂对水分子的吸附,从而减弱光催化制氢速率。催化剂表面气泡的成核、生长、脱附过程与载流子快速迁移转化过程非常不相容<sup>[43]</sup>。XU等<sup>[44]</sup>对附着在光催化剂表面的气泡进行了受力分析(图6g)。气泡主要受到2个相反方向的力:向上的浮力 $F_b$ 和向下的附着力 $F_a$ 。当气泡达到力平衡时,向下黏附力 $F_a$ 由式(1)计算:

$$F_a = \gamma 2\pi(r \sin \alpha) \sin \alpha \quad (1)$$

其中, $\gamma$ 为表面张力; $r$ 为气泡半径; $\alpha$ 为气泡与反应界面的接触角。可以推测,向下黏附力 $F_a$ 会随着气泡直径的减小而减小。并且随着反应界面到液面距离的增加,附着在光催化剂表面产生的气泡尺寸减小(图6h)。当反应界面位于反应介质的上表面时,几乎没有观察到气泡。这些结果清楚地表明,光热诱导的双相光催化体系可以为光催化剂表面 $H_2$ 的传输提供非常有利的环境,从而促进光催化制氢反应高效进行。此外,产生的 $H_2$ 气泡在移动中由于与相邻粒子的相对运动及碰撞而受到摩擦阻力。由于界面摩擦阻力的存在,液态水相和水蒸气相的 $H_2$ 扩散系数差异较大。在蒸汽相中 $H_2$ 的扩散系数比在液态水中高2个数量级。因此,在气-固双相体系中, $H_2$ 扩散受到更小的阻力(图6i)<sup>[45]</sup>。总之,相较于传统的固-液-气三相系统,气-固双相系统可以为光催化剂活性位点处 $H_2$ 的转移提供更有利的环境,从而进一步保障制氢反应的顺利进行。

光催化反应的热力学决定了化学反应在一定条件下能否发生。液态水和水蒸气分解的 $\Delta G$ 变化分别为 $-237.18 \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $-228.59 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,这说明水蒸气更容易分解成 $H_2$ 。因此,除了反应温度外,水的状态对提高光催化反应体系的制氢速率也起着至关

重要的作用。LI等<sup>[45]</sup>构建了一种高效的气-固双相光催化系统,该系统使用表面碳化的木材基底将液态水转化为水蒸气,将固-液-气三相系统转变为固-气两相系统,同时在光照下不需要额外能量就能将水蒸气分解成 $H_2$ (图7a)。这种新型气-固光催化系统表现出光热诱导的水蒸汽/光催化剂/ $H_2$ 的双相界面(图7b),实现了高达 $220.74 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 的制氢效率(图7c)。当水相在相同温度(373 K)下由液态水变为水蒸气时,光催化分解水制氢反应的第一步和第二步(即水分子吸附过程和氢吸附过程)的 $\Delta G$ 显著降低,水分子吸附过程的 $\Delta G$ 从三相体系中的 $0.331 \text{ eV}$ 大幅降低到两相体系中的 $-0.212 \text{ eV}$ ,氢原子吸附过程的 $\Delta G$ 也大幅降低( $-0.054 \text{ vs. } -0.007 \text{ eV}$ )(图7d)。实验结果也表明在相同条件下,该系统具有更好的光催化活性和稳定性。因此,与传统固-液-气三相反应系统相比,温度和水的状态是影响双相反应系统光催化制氢的主要因素。此外,该团队还以表面碳化木材(C-wood)为基底,以硫空位ZIS/氧空位 $\text{WO}_3$ (ZIS-WO)为模型催化剂构建了集成式光热-界面解耦体系,以实现了全解水蒸气(图7e—图7f)<sup>[46]</sup>。该团队进一步揭示了导电C-wood可以作为额外的电子桥来加速电子转移(图7g)。因此,这种气-固两相系统可以极大地促进光生载流子迁移,降低光催化反应势垒。

此外,基底光热材料的选择在这种漂浮式光催化制氢系统的构建中非常重要。基底光热材料良好的润湿性能和连续的孔道路径对于有效的输水都是必不可少的。因此,合理设计基底材料是构建这种新型光催化体系的关键。除了如上所述的具有光热性能的C-wood、CMF之外,SUGURO等<sup>[47]</sup>使用Al掺杂的 $\text{SrTiO}_3$ ( $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ )光催化剂,用纳米膜 $\text{TiO}_x$ 或 $\text{TaO}_x$ 薄层均匀装饰,在气相进料条件下,实现了高效的整体水分解(图7h)。 $\text{TiO}_x$ 和 $\text{TaO}_x$ 薄层的涂覆显著增加了光催化剂对水的吸附量。这种增强的水吸附能力为光催化反应提供了类似于液相环境的条件。而涂覆的金属氢氧化物层( $\text{TiO}_x$ 或 $\text{TaO}_x$ )具有良好的导电性,能够有效地在 $H_2$ 和 $\text{O}_2$ 生成反应中心之间闭合电路,从而提高了光催化反应的效率。以 $\text{TiO}_x$ 为涂层, $\text{CoOOH}/\text{Rh}$ 为助催化剂的 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ 的制氢速率达到了 $150 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ ,其STH效率可达到0.4%,以模拟海水作为水蒸气供应源,于高压(0.3 MPa)下可工作超过100 h(图7i)。

在当前淡水资源短缺的情况下,利用无尽的海水进行光催化制氢是一种有前景的解决方案<sup>[48]</sup>。然而,由于海水中各种金属阳离子与 $H^+$ 的竞争,传统固-液-气三相光催化系统在天然水源中表现出不理

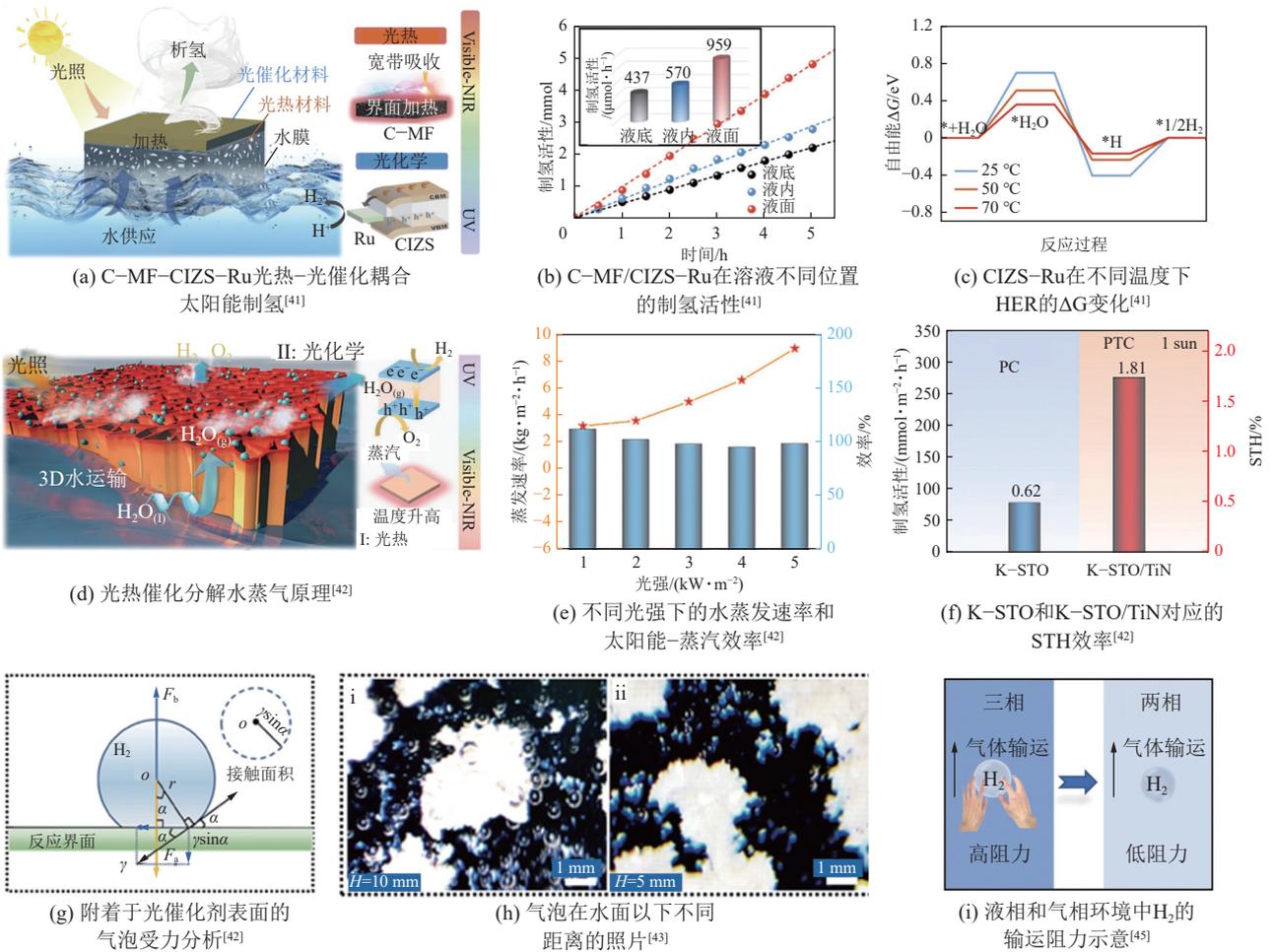


图6 光热-界面解耦对光催化能量与物质传输转化的优化

Fig. 6 Optimization of photothermal-interfacial decoupling for photocatalytic energy and matter transport transformations

想的光催化制氢活性。而气-固两相光催化系统能够通过太阳能水蒸发净化天然水源,使金属阳离子与光催化剂隔离,从而减少H<sup>+</sup>竞争反应的发生。基于此,LEE等<sup>[49]</sup>设计了一个由多孔弹性体水凝胶纳米复合材料构成的漂浮式光催化系统(图8a)。空气-水界面处纳米复合材料具有独特的光催化特性,如高效的光传递和及时的气体分离。因此,即使没有强制对流,Pt/TiO<sub>2</sub>气凝胶也可以达到163 mmol/(h·m<sup>2</sup>)的高制氢速率。光催化剂的固定化和纳米复合材料的高耐久性使得即使在海水中也具有较高的制氢性。对比第0天、第7天和第14天的H<sub>2</sub>析出性能,证实了其在自然海水环境中的长期稳定性(图8b)。这种可漂浮的纳米复合材料在海水和高浊度水中长期稳定的产氢,证明了它能够作为一种商业上可行的光催化体系。此外,PORNRUNGROJ等<sup>[50]</sup>设计一种由光催化剂(PC)和太阳能蒸汽发生器(SVG)组成的混合装置,该装置将一种吸收紫外线的RhCrO<sub>x</sub>-Al: SrTiO<sub>3</sub>沉积在漂浮的、吸收可见光和红外光的多孔碳SVG上(图8c)。该体系的水蒸气的蒸发速率为0.95 kg/(m<sup>2</sup>·h),STH效率为0.13±0.03%。

与光催化剂沉积在玻璃上的装置相比,SVG-PC在海水实现了接近化学计量比的H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>析出(图8d)。再对其他水源进行实验得到结果,有机物质和其他污染物存在的河水不影响设备的性能(图8e)。由于将PC与液体原料中的污染物隔离,该集成系统在海水和其他含水废物流中保持了超过154小时的运行稳定性。

综上所述,基于具有高太阳光谱利用率的光热诱导的气-固光催化反应系统不仅可以优化能量流以实现有效的传输、转化和利用,还可以通过提高气相产物的脱附能力来优化物质流。此外,这类气-固光催化体系在热力学上降低了光催化反应势垒,在动力学上能够大大降低了界面处H<sub>2</sub>的运输阻力,从根本上改变了三相光催化界面缓慢的能质传输和转化过程。因此,与传统三相光催化体系相比,这种双相光催化体系表现出满足实际应用条件的制氢潜力。表2总结了基于该策略的光催化分解水体系的关键指标。尽管现有研究大多聚焦提高光催化分解水效率,但气泡成核、生长和脱附行为在整个光催化过程中重要而复杂的制约作用却鲜少引

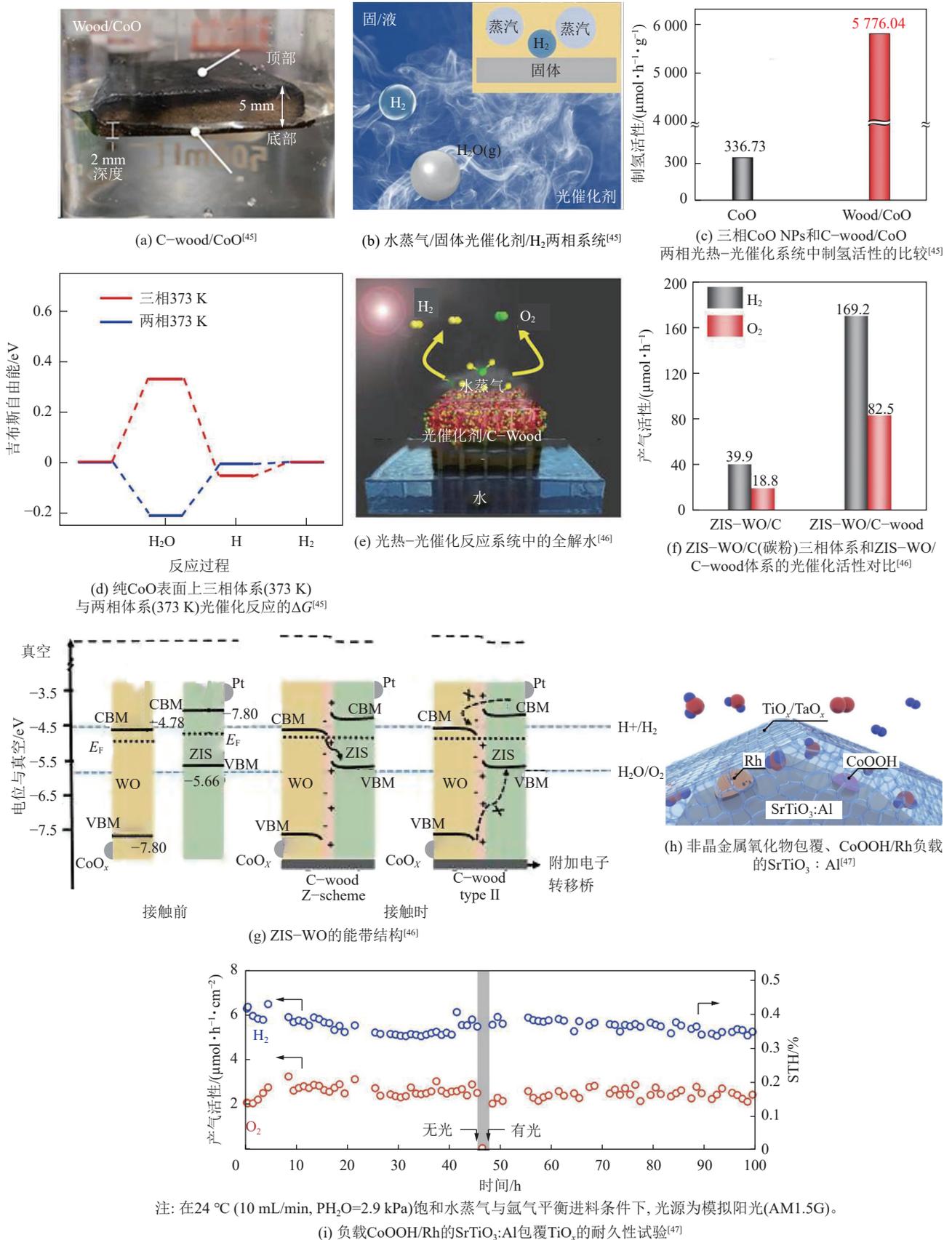


图7 气固光催化分解水的热力学优化及基底材料选择

Fig. 7 Thermodynamic optimization and substrate material selection for gas-solid photocatalytic water splitting

起研究者注意, 而这也是未来研究亟需攻克的重要议题。此外, 气-固两相光热催化反应仍待明晰的

反应机理、合适的光催化剂及光热基底的筛选, 连同持续水蒸气供给机制等, 均是后续研究着力解决

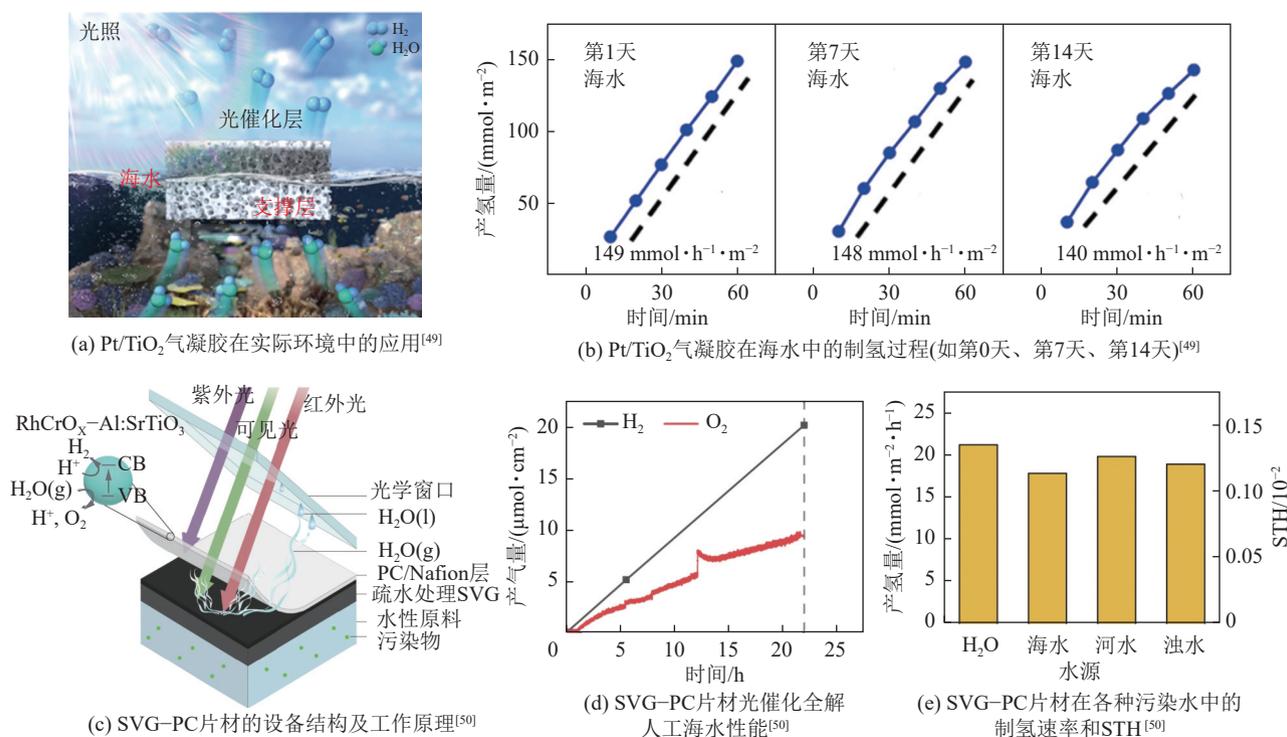


图8 光催化分解海水制氢

Fig. 8 Photocatalytic seawater splitting for hydrogen production

表2 基于光热界面解耦的光催化体系的关键指标归纳

Table 2 Summarization of key indicators of photocatalytic systems based on the decoupling of photothermal interfaces

催化剂	界面支撑材料	光照条件	制氢活性	STH	参考文献
Cu <sub>0.04</sub> In <sub>0.25</sub> ZnS <sub>y</sub> -Ru	碳化三聚氰胺泡沫	AM1.5 (500 mW/cm <sup>2</sup> )	603 mmol/(h · m <sup>2</sup> )	—	[41]
K-SrTiO <sub>3</sub>	TiN二氧化硅棉	100 mW/cm <sup>2</sup>	275.46 mmol/(m <sup>2</sup> · h)	1.81%	[42]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	碳化三聚氰胺泡沫	—	368.1 μmol/h	—	[43]
CoO	焦化木材	AM1.5 (100 mW/cm <sup>2</sup> )	220.74 μmol/(h · cm <sup>2</sup> )	—	[45]
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	焦化木材	AM1.5 (100 mW/cm <sup>2</sup> )	169.2 μmol/h	1.52%	[46]
SrTiO <sub>3</sub> : Al	TiO <sub>x</sub> /TaO <sub>x</sub> 涂层	AM1.5 (295 mW/cm <sup>2</sup> )	150 μmol/(h · cm <sup>2</sup> )	0.40%	[47]
Pt/TiO <sub>2</sub>	多孔弹性体-水凝胶纳米复合材料	100 mW/cm <sup>2</sup>	163 mmol/(h · m <sup>2</sup> )	—	[49]
RhCrO <sub>x</sub> -Al : SrTiO <sub>3</sub>	多孔碳	AM1.5 (100 mW/cm <sup>2</sup> )	85 604 μmol/(h · g)	(0.13 ± 0.03)%	[50]

的难题。总的来说,气-固双相光催化系统的不断优化将为光催化制氢的发展带来新的前景,有利于推动光催化在高效能源转换方面的实际应用。此外,将海水淡化同光催化分解水技术相结合以实现海水制氢,对于沿海地区的原位资源转化具有重要意义。

### 2.3 空气集水光催化耦合

光催化分解水制氢的反应物为水。在传统的三相反应中,需要持续地补充液态水,进而诱发了一系列的运输和管理等成本消耗,尤其是在极端地区。此外,地球上超过三分之一的地区是干旱或半干旱地区,养活着全球20%的人口<sup>[51]</sup>。在这些地

区,获取日常使用的淡水构成了巨大的挑战,更不用说分解水制氢。与此同时,污染、工业消费和全球变暖加剧了水资源短缺。海水淡化可用于促进沿海地区的水分解,然而,这大幅增加了制H<sub>2</sub>的成本和复杂性。另一方面,太阳能丰富的地区通常缺水<sup>[52]</sup>。幸运的是,大气水通过全球水文循环产生,相当于全球淡水资源的10%,是一个还未被开发的巨大的淡水水库。而基于吸附的大气集水(AWH)技术可以不受时空限制地从空气中捕获淡水<sup>[53]</sup>。因此,将AWH技术与光催化分解水制氢相结合,以自然界的大气水和太阳能分别为物质输入和能量输入,对于缺水的内陆地区实现原位制氢具有深远

意义。

光催化分解空气水的体系由吸附剂和光催化剂构成。首先,吸附剂在空气中捕获逸散的水分。其次,在太阳能作用下,被捕获的空气水被解吸并直接作为反应物用于光催化制氢,富余的水分凝结为液态淡水可储存以作他用。HUANG等<sup>[54]</sup>通过将制氢(PHE)单元附着在AWH单元的上表面,构建CaCl<sub>2</sub>-PAAm-Pt-TiO<sub>2</sub>用于空气制氢。其中,PHE单元主要由Pt-TiO<sub>2</sub>光催化剂,聚乙二醇(PEG)牺牲剂和多孔聚四氟乙烯(PTFE)疏水膜组成,光催化剂和PEG通过真空过滤均匀附着在疏水PTFE膜表面。AWH单元主要由CaCl<sub>2</sub>-PAAm吸湿性水凝胶和丙烯酸模组成,吸湿性水凝胶在丙烯酸模中通过紫外光聚合形成。AWH-PHE混合式装置的基本工作原理如图9a所示。在白天, PHE单元吸收太阳光。其中,可见光和红外光波段吸收的低能光子主要转化为热量,用于驱动吸湿性水凝胶内部的水蒸发产生水蒸气,而紫外线波段吸收的高能光子则将底部AWH模块的水蒸气分解,在Pt-TiO<sub>2</sub>催化剂表面产生H<sub>2</sub>。PTFE膜具有良好的疏水性,只允许水蒸气分子通过,而水凝胶内部的Ca<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>离子无法到达Pt-TiO<sub>2</sub>催化剂的上表面。在夜间,将混合系统打开并暴露在周围的大气中。由于环境中水蒸气的分压高于处于脱水状态的吸湿性水凝胶,空气中的水蒸气通过上部疏水PTFE膜自发地吸收到吸湿性水凝胶的表面。此外,吸湿性水凝胶具有良好的亲水性,可以保证吸附后水蒸气的快速输送。该系统在1次光照条件下,供水率为0.121 kg/(m<sup>2</sup>·h),

相应的制氢活性为425.4 μmol/(g·h)(图9b)。值得一提的是,该体系制氢的前提是需要持续消耗牺牲剂PEG,并非完全的持续性制氢。HE等<sup>[55]</sup>设计了一种空气光热蒸发-光催化制氢系统—CW550/Pt CN(图9c)。在该混合体系中,吸湿单元为吸湿盐ZnCl<sub>2</sub>分散于碳化木材(CW<sub>x</sub>),其中CW<sub>x</sub>具有垂直孔结构,可以为ZnCl<sub>2</sub>提供附着位点。值得一提的是,ZnCl<sub>2</sub>可以促进打开普通木材的闭合孔隙,因为Zn<sup>2+</sup>可以与纤维素的羟基连接并使其溶解。二羟基化反应可以在碳化过程中去除木材中的H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>,而残留的ZnCl<sub>2</sub>可以直接用作水捕获的活性成分,使其成为一个巨大的“蓄水池”,可以在夜间吸收和储存水,但在白天暴露时释放水分。光催化单元为Pt改性的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片(Pt-CN)。由于光热转换效应,ZnCl<sub>2</sub>吸附的水沿着垂直孔道被驱动到光催化剂。光热光催化系统产生的蒸汽/光催化剂/H<sub>2</sub>的两相界面显著降低了界面势垒,并显著降低了对H<sub>2</sub>传输的阻力。该混合体系在100 mW/cm<sup>2</sup>的光照下,在大气压下以2 mL/min的流速持续5小时,其吸水率为0.56 g/g,相应的制氢活性为21.99 μmol/cm<sup>2</sup>(图9d)。值得一提的是,该团队将测试空气制氢性能时,将CW550/Pt CN放入充满氮气的反应池中,流动反应系统控制载气的流速,连接至反应器气体入口,H<sub>2</sub>收集器连接至反应炉气体出口(图9e)。这种繁杂的系统设计对于实现极端环境下的移动、分布式、社区管理、离网式的原位制氢体系有待于进一步优化。

综上所述,光催化分解空气水可以有效地利用

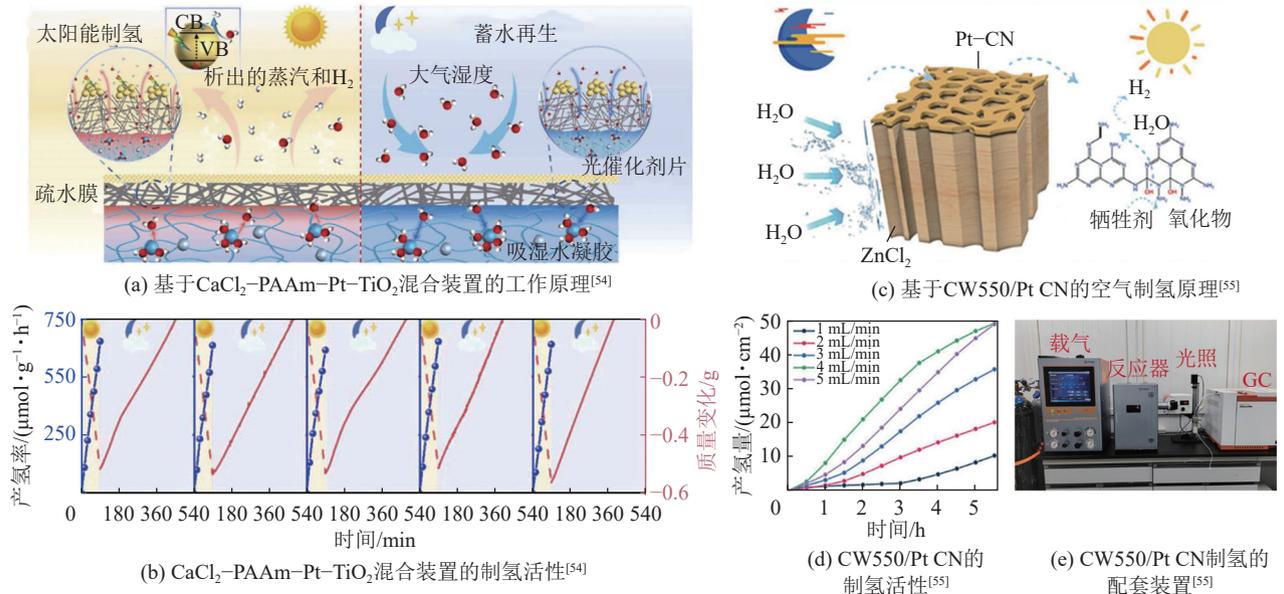


图9 光催化分解大气水制氢

Fig. 9 (a) Photocatalytic splitting of atmospheric water to produce hydrogen

空气水和太阳能实现原位资源制氢, 而不受地域的限制。然而现有相关体系的设计相对繁杂, 这对其极端环境下实现移动式、分布式、社区级甚至是离网状态下的原位制氢构成了挑战。此外, 现有体系仍还需引入牺牲剂等额外物质, 未能真正实现可循环的原位制氢。因此, 优化太阳能-空气耦合淡水收集与制氢集成系统一体化设计技术, 一方面仅在自然环境下实现真正的可持续的光催化分解大气水, 而不消耗额外的物质, 一方面优化装置设计, 以实现分布式便携式原位制氢。此外通过对吸水、光热转换、光催化分解水制氢等各功能组分在耦合体系中的优化设计、比例调控、结构布置, 利用空气水和太阳能取水与制氢功能模块的水分供需平衡(调节匹配水分从吸水材料供给的速率与被光催化材料分解的速率, 以提高所解吸水分的分解制氢利用率)和太阳能分频的光-热利用分配平衡(优化控制太阳能被光催化材料和光热材料分频吸收的次序和占比, 以实现水分分配平衡的调控), 实现水分与光催化活性位的气固界面接触强化和光催化反应的热辅助加速, 最终实现能质传输与转化的协同匹配, 以期提高太阳能制氢效率。

### 3 反应系统及装置

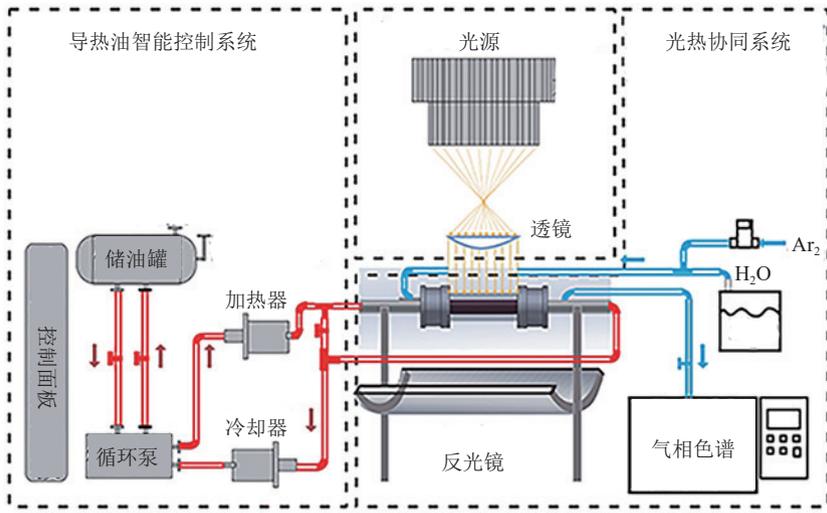
#### 3.1 光热聚光系统

虽然光催化制氢具有巨大的潜力, 并具有环境和能源效益, 但大规模实施仍然面临许多挑战, 必须解决这些挑战才能使该技术实用化<sup>[56]</sup>。光催化制氢的效率在很大程度上取决于反应器的几个特性, 例如催化剂和水的使用量、几何形状、尺寸、厚度和反应器的材料成分。此外, 还需要考虑光源距离、照明强度和光强度的均匀性等因素。该领域的最新研究主要集中在实验室规模上进行探索, 在石英、硼硅酸盐或烧瓶型玻璃反应器内采用粉末形式的催化剂悬浮液体系进行反应。然而, 如上所述, 大部分入射光在悬浮体系中被额外损耗, 无法实现高效的太阳能利用。此外, 该体系涉及  $H_2$  气泡的成核生长, 在传质方面面临极大的挑战。

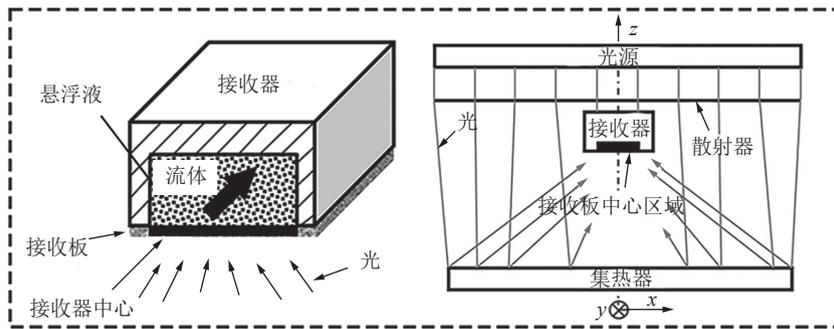
从能量流角度而言, 聚光设备是提高催化效率的关键一环。聚光光催化分解水制氢技术通过将光反应器与聚光器相结合, 旨在克服太阳能的不连续性、波动性、漫射性以及缺乏大规模有效收集的挑战, 是目前应用最高效的太阳能制氢方法之一。ZHANG 等<sup>[57]</sup> 将光热协同反应与集热功能进行一体化整合, 以实现太阳能的全光谱高效利用。他们设计并建立了一套基于槽式聚光原理的太阳能光热协同反应与集热一体化实验系统, 该系统由太阳光照

模拟系统、光热协同反应与集热一体化系统和导热油智能控制系统 3 个部分构成。通过采用先进的镀膜技术, 研究团队成功地将不同的光热协同催化材料与吸热材料有效地集成于一体。在实验过程中, 太阳光照模拟系统利用 7 kW 氙灯作为光源, 模拟太阳光。一部分模拟光通过平透镜直接投射到反应系统的上表面, 而另一部分则投射到槽式反光镜表面, 经过反射后照射到系统的下表面(图 10a)。在吸热阶段, 吸热材料主要负责吸收波长 470 nm 以上的光能, 而光热协同催化材料则主要利用 435 nm 以下波段的光能参与反应。这种对主要波段光的有效分配, 确保了整个系统能够有序地转化和利用全光谱太阳能。实验结果显示, 镀有 Fe-TiO<sub>2</sub> 催化材料薄膜的反应器在集热方面表现出色, 其集热效率达到了 43.61%, 有力地验证了一体化反应系统在实现全光谱太阳能综合利用方面的高效性。WULLENKORD 等<sup>[58]</sup> 提出了一种平面聚焦太阳能聚光器, 用于高效汇聚太阳辐射, 进而提升光催化水分解的效率。其独特之处在于采用了经过改良的线性菲涅耳反射镜(LF)设计, 此设计能够实现接收器表面辐射的均匀分布。为了验证聚光器的性能, 研究团队运用了光线追踪模拟技术, 深入分析了不同聚光器几何构型下的光线分布情况, 确保所设计的聚光器能够实现约 20 倍的目标聚光比(图 10b)。WANG 等<sup>[59]</sup> 创新性的提出了一种自行设计的聚光光催化反应系统。该系统如图 10c 所示, 采用高压短弧氙灯为发射光源, 结合 2 个石英透镜以及 2 个中性衰减片, 通过调节氙灯电流和衰减片的组合使用, 可以实现在 2~155 个太阳的范围内改变入射光光照强度。

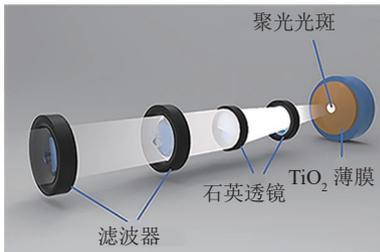
近年来, 太阳能聚光光催化制氢实验室规模上的研究已取得了显著进展, 但鲜见其在室外大规模的应用, 需要进一步探索。目前, 已开发了多种聚光光催化制氢集中式设备, 如抛物面槽式聚光器(PTC)、薄膜固定床反应器(TFFBR)、双皮板反应器(DSSR)和复合抛物面聚光器(CPC)等。其中, 复合抛物面聚光器因其独特的设计, 在提高太阳能利用率方面展现出显著优势。CPC 为固定式收集器, 其抛物线型反射面围绕管式反应器布局<sup>[60]</sup>。CPC 的主要优势在于反射器的几何形状能够将间接光反射到管式反应器上, 从而捕获直射和漫射阳光<sup>[61]</sup>。与 PT 相比, CPC 的聚光比通常不超过 10, 使反应体系保持温和的工作温度。另外, 由于其结构特性, CPC 无需依赖精密的跟踪系统即可保持稳定的聚光性能<sup>[62]</sup>。GUO 等<sup>[63]</sup> 在聚光光催化制氢从实验室到规模化研究方面做了大量工作, 设计



(a) 太阳能光热协同反应与集热一体化系统<sup>[57]</sup>



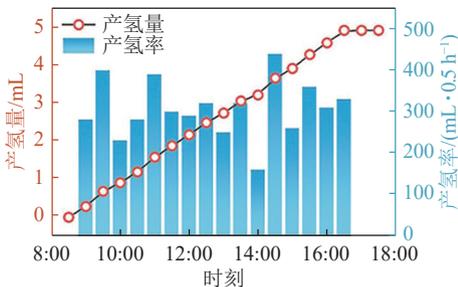
(b) 平面聚焦太阳能聚光器<sup>[58]</sup>



(c) 聚光光催化系统<sup>[59]</sup>



(d) 基于CPC反应器的光催化制氢系统<sup>[64]</sup>



(e) 木质纤维素光重整制氢活性<sup>[64]</sup>



(f) 木质纤维素光重整制氢活性<sup>[65]</sup>

图10 光热聚光催化设备

Fig. 10 Photothermal concentrating photocatalytic equipment

开发了太阳能直接光催化制氢技术的中试规模示范,如图10d所示。该系统由2组南北取向、角度可调、单轴跟踪精度较低的截断式CPC光反应器组成,聚光比为4.22。每组反应器面积为3.6 m<sup>2</sup>,体积为20 L,配备有6个CPC反射器、3种耐高温玻

璃管、2个进出水口以及1个钢制框架支撑,整体安装在1个可调节角度以适应阳光照射的平台上,形成自然循环的太阳能光催化制氢系统<sup>[63]</sup>。LIU等<sup>[64]</sup>以木质纤维素为牺牲剂,基于Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S孪晶光催化剂,在太阳光直接照射下,基于该中试规模室外

反应系统能够产生大量可见的 H<sub>2</sub> 气泡, 制氢速率可达 615 mL/h<sup>[21]</sup> (图 10e)。在此基础上, CAO 等<sup>[65]</sup>开发了由 9 组 CPC 光反应器组成的示范级聚光催化制氢系统, 如图 10f 所示, 每组面积 3.6 m<sup>2</sup>, 配有 6 个 CPC 反射器以及两个进出口, 以 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 为光催化剂、Na<sub>2</sub>S 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为低浓度牺牲剂及去离子水为原料, 在自然循环模式下, 平均制氢量为 184.30 mL/min, 为聚光催化制氢技术大规模工业化提供理论基础和技术

### 3.2 界面解耦固载催化装置

在传统固-液-气三相光催化分解水制氢体系中, 气体的缓慢解吸是限制光催化反应效率的关键因素。体系内分散的气泡会削弱光辐射强度, 并覆盖光催化剂的活性位点, 导致制氢反应速率下降<sup>[66,67]</sup>。而太阳能直接分解水制氢的热催化反应所需能耗较高, 影响产物的稳定性和选择性<sup>[68]</sup>。基于上述考虑, 引入了光热催化体系, 将传统固液界面处的析气过程解耦为液-气/气-固耦合系统, 从而显著提高传质和转化率<sup>[69]</sup>, 为实现高效、低成本的太阳能分解水制氢提供了新的可能性。

从物质流角度而言, 光热界面解耦策略, 即让水蒸气同催化剂反应以避免气泡的生成以优化该传质问题。如上所述, 气相光催化对水分解的能量要求较低, 此外, 气相反应通过降低传质阻力, 加速了 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的快速解吸, 有效抑制了逆反应并减少了光散射现象。光热界面解耦装置由光催化剂和太

阳能蒸汽发生器构成, 可将水转化为水蒸气, 实现了水净化和水分解。PORNRUNGROJ<sup>[50]</sup>等研究报道了一种新型混合装置, 该装置巧妙的将光催化剂与太阳能蒸汽发生器结合, 实现了从未经处理的水源中同时进行水的整体分离与净化。反应器的结构如图 11a 所示, 采用抛物面镜将太阳光精准聚焦至光催化剂片上。在此设计中, 产出水被有效收集在反应器的隔间内, 而生成的 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 则从反应堆顶部空间循环排出, 以减轻超压, 随后混合气体可输送至陆上的气体分离装置, 通过传统的膜分离技术实现气体的分离与提纯。该设备在阳光照射下能够有效地将太阳能转化为化学能, 使得光能够均匀照射到光催化剂上, 实现了 0.13±0.03% 的 STH。此外, 由于反应器中光催化剂与液体原料中的污染物实现了有效隔离, 该集成系统能够在海水及多种水性废物流中持续稳定运行超过 154 小时, 为光催化制氢反应器的设计提供了新的思路。蒸汽进料概念是一种创新的高压耐受型光反应器设计, 具有大规模应用的价值。SUGURO 等<sup>[47]</sup>设计了一种蒸汽进料的光催化反应体系, 用于气固光催化制氢。该体系由 1 个 200 cm<sup>3</sup> 的定制丙烯酸反应器, 光催化剂片, 玻璃基座组成 (图 11b)。反应器中充满超纯水, 玻璃基座漂浮在水中, 其上放置了光催化剂片 (4×4 cm<sup>2</sup>)。通过背压调节器来控制气相的总压力, 并使用模拟太阳光照射光催化剂片。通过向光催化剂片供应水蒸气, 研究了在不同气体总压力下的制氢

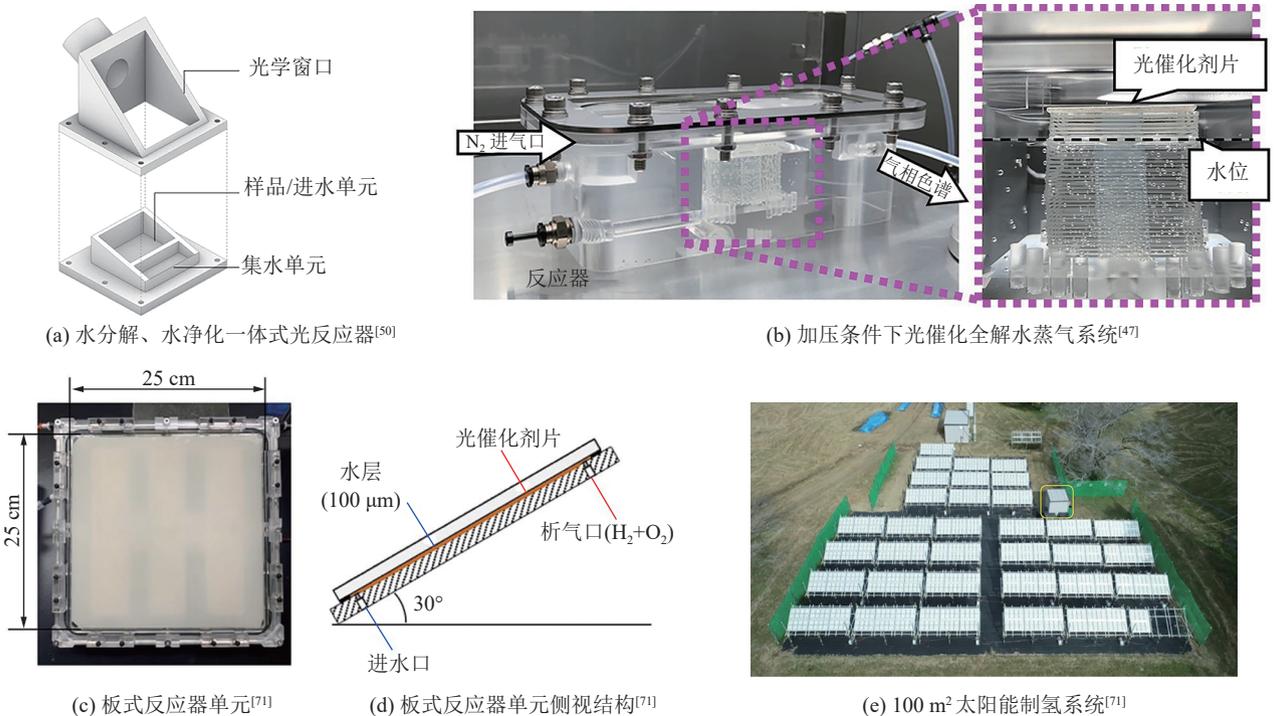


图 11 光热-界面解耦光催化装置及固载型光反应器

Fig. 11 Photothermal-interfacial decoupling photocatalytic device and solid-state photoreactor

率,验证了蒸汽进料光催化整体水分解在实际情况下的可行性。实验结果表明,相较于0.1 MPa, 0.3 MPa蒸汽进料下的水分解速率并未显著降低,进一步证明了该反应器的稳定性和高效性,展现了其规模化应用的潜力。LEE等<sup>[49]</sup>提出了一种新型的可浮动光催化平台,在 $113 \times 113 \times 7 \text{ cm}^3$ 的钢槽反应器中,将16个包埋Cu-SA/TiO<sub>2</sub> NPs的弹性水凝胶纳米复合材料( $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}^2$ )漂浮在20%甲醇水溶液上。4个石英窗( $51 \text{ cm} \times 51 \text{ cm}^2$ )连接在钢单元上。密闭反应体系完全密封后,用氮气吹扫6 h,用自然光照射样品。此纳米复合材料在空气-水界面展现出卓越的光传输效率、便捷的水供应能力以及瞬时气体分离的特性,具有巨大的商业潜力。

粉末悬浮型光催化制氢体系需要额外的能量输入提供搅拌或使反应液循环流动,运行成本高,难以大规模推广利用。固载型光反应器则将光催化剂涂覆在平面基板上,使得催化剂的正面和背面均能接受光照,实现连续运行,且无需分离催化剂颗粒,简化了操作步骤<sup>[70]</sup>。采用固载型光催化剂进行固定相光催化产氢,反应运行时不需要泵送强制反应液循环使催化剂在反应区保持悬浮状态,避免了额外的能量输入,运行成本低,且反应可以自动进行,便于规模化实现。此外,由于不需要泵送循环,降低了装置复杂性。通过采用结构简单的平板光反应器以增加催化剂的采光面积,并以模块化设计思想搭建组装系统。近年来,基于固载型光反应器的室外光催化制氢也取得了显著进展。NISHIYAMA等<sup>[71]</sup>基于SrTiO<sub>3</sub>光催化剂,开发了100 m<sup>2</sup>的户外固载型光催化制氢示范系统,如图11c—图11e所示。该系统可以实现从混合气体产物中自主收集H<sub>2</sub>,并可稳定运行数月,STH高达0.76%,证明了固载型系统具有大规模发展的潜力。但固载型光反应器光催化剂的可接触表面积较小,限制传质和反应速率,此外,大规模制造光催化剂基板过程较为复杂,成本也相对较高。

综上,光催化制氢技术正逐步迈向规模化、工业化的发展道路。系统设计是实现高效大规模户外光催化制氢的关键,这涉及到光反应器与聚光器集成设计、太阳能捕获与光子转化、工艺优化以及上下游工艺等方面<sup>[70]</sup>。其中,上下游工艺的优化存在巨大的发展潜力,如海水淡化制氢方面的应用。在大规模应用中,粉末悬浮型和固载型光反应器各有其优势与局限。TOE等<sup>[72]</sup>的研究表明,在实现合理的STH效率的前提下,2种光反应器系统均展现出相近的经济潜力,因此2种系统的研究与开发均有较大提升空间。

## 4 结语与展望

太阳能光催化分解水制氢可将太阳能高效低成本大规模清洁转化为氢能,为解决人类清洁能源供给提供理想的解决方案,这一领域也是当前国际科研的前沿热点。针对光催化分解水制氢技术中光-氢转化效率需大幅提高的迫切需求,笔者基于多物理场与多相反应流场强烈耦合及其在催化剂微观多相反应界面上能质传输转化作用,详细综述了该领域的最新研究进展。针对光催化分解水制氢过程中跨时空尺度能量流与物质流的不匹配问题,深入探讨了基于聚光光热耦合、光热界面解耦以及空气集水光催化耦合等策略实现高效光-氢转化的理论和方法,并强调了光催化分解水制氢系统的整体设计及规模化示范对技术工程实践的深远影响。通过这些研究,旨在为太阳能在光催化过程中高效利用提供基本思路和主要策略。尽管光催化分解水技术在实验室研究中已取得了一定进展,但将其从实验室转向工业应用仍任重道远。因此,笔者提出未来光催化分解水制氢技术应致力于以下几个方面的突破:

1) 跨尺度模拟与优化:建立更为精细的跨尺度模型,从微观到宏观全面解析能质传输与转化的机制,并通过模拟优化反应系统设计,进一步提升光-氢转化效率。

2) 多功能材料的开发:研发新型多功能复合材料,使其同时具有优异的光吸收和热导性能以及高效高稳定界面催化性能,以增强光热耦合效果,并提高系统的整体性能。

3) 智能调控系统:开发智能调控系统,实时监测和调整反应条件,以应对太阳能的间歇性和随机性,确保系统的稳定运行和高效转化。

4) 环境适应性研究:针对不同环境条件,如极端气候和水资源短缺地区,开展环境适应性研究,开发适配的技术方案,以扩大光催化制氢的应用范围。

5) 规模化示范与经济性分析:进行大规模的示范项目,验证技术的可行性和经济性,并结合实际应用场景进行经济性分析,为技术的商业化推广提供数据支持。

光催化分解水制氢技术在解决未来清洁能源供应问题中具有巨大潜力,然而其从实验室向工业应用的转化仍是一个复杂而充满挑战的过程。通过不断的技术突破和创新,未来有望实现这一技术的广泛应用,为全球清洁能源革命做出重要贡献。

## 参考文献 (References):

[1] GRUBB M. Energy: scanning the energy horizon[J]. *Nature*, 2017,

- 543: 37–38.
- [2] 《中共中央国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》发布 [J]. 信息技术与标准化, 2021, (12): 4.  
Opinions of the State Council of the Central Committee of the Communist Party of China on the complete and accurate comprehensive implementation of the new development concept and doing a good job of peak carbon achievement and carbon neutrality issued [J]. Information Technology & Standardization, 2021, 444(12): 4.
- [3] 王闻昊, 丛威. 国际能源署全球能源行业 2050 年净零排放路线图评析 [J]. 国际石油经济, 2021, 29(6): 1–7.  
WANG Wenhao, CONG Wei. Analysis of IEA's "net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector" [J]. *International Petroleum Economics*, 2021, 29(6): 1–7.
- [4] WANG Q, DOMEN K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 919–985.
- [5] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [6] ZHANG Y Z, LI Y K, XIN X, et al. Internal quantum efficiency higher than 100% achieved by combining doping and quantum effects for photocatalytic overall water splitting[J]. *Nature Energy*, 2023, 8: 504–514.
- [7] ZHAO D M, WANG Y Q, DONG C L, et al. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting[J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 388–397.
- [8] LIU M C, CHEN Y B, SU J Z, et al. Photocatalytic hydrogen production using twinned nanocrystals and an unanchored NiSx co-catalyst[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(11): 16151.
- [9] XU Y S, FAN M J, YANG W J, et al. Homogeneous carbon/potassium-incorporation strategy for synthesizing red polymeric carbon nitride capable of near-infrared photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): e2101455.
- [10] SUN B J, ZHOU W, LI H Z, et al. Synthesis of particulate hierarchical tandem heterojunctions toward optimized photocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): e1804282.
- [11] XU L P, TIAN B N, WANG T Y, et al. Direct Z-scheme polymeric heterojunction boosts photocatalytic hydrogen production via a rebuilt extended  $\pi$ -delocalized network[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(12): 5059–5068.
- [12] WANG Y, QIN S S, DENISOV N, et al. Reactive deposition versus strong electrostatic adsorption (SEA): a key to highly active single atom co-catalysts in photocatalytic H<sub>2</sub> generation[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(32): 2211814.
- [13] ZHANG J K, PAN Y K, FENG D, et al. Mechanistic insight into the synergy between platinum single atom and cluster dual active sites boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(25): e2300902.
- [14] WANG S J, LU K J, HU A L, et al. Decoupling gaseous hydrogen production from liquid water using a magnetic-photo-thermal coupling reactor[J]. *AIChE Journal*, 2022, 68(11): e17855.
- [15] HU C, TU S C, TIAN N, et al. Photocatalysis enhanced by external fields[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(30): 16309–16328.
- [16] SCHRAUZER G N, GUTH T D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(22): 7189–7193.
- [17] BARD A J. Photoelectrochemistry[J]. *Science*, 1980, 207(4427): 139–144.
- [18] GUO L J, CHEN Y B, SU J Z, et al. Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: A perspective from energy flow and mass flow[J]. *Energy*, 2019, 172: 1079–1086.
- [19] WANG Y, DU P P, PAN H Z, et al. Increasing solar absorption of atomically thin 2D carbon nitride sheets for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(40): e1807540.
- [20] WANG Z, LI C, DOMEN K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 2109–2125.
- [21] CHOI J, JUNG W, GONZALEZ-CARRERO S, et al. Understanding charge carrier dynamics in organic photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(21): 7999–8018.
- [22] RUAN X, HUANG C, CHENG H, et al. A twin S-scheme artificial photosynthetic system with self-assembled heterojunctions yields superior photocatalytic hydrogen evolution rate[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(6): 2209141.
- [23] WANG S J, SI Y T, LU K J, et al. Energy and mass flow in photocatalytic water splitting by coupling photothermal effect[J]. 2024, 5(3): 031301.
- [24] GUO S, TAN S C. Unlocking solar-driven synergistic clean water harvesting and sustainable fuel production[J]. *Joule*, 2024, 8(2): 291–294.
- [25] DU C, YAN B, YANG G W. Self-integrated effects of 2D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and amorphous Mo<sub>2</sub>C nanoparticles composite for promoting solar hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 105031.
- [26] SHI Y X, LI L L, XU Z, et al. Construction of full solar-spectrum available S-scheme heterojunction for boosted photothermal-assisted photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141549.
- [27] DU C, YAN B, YANG G W. Promoting photocatalytic hydrogen evolution by introducing hot islands: SnSe nanoparticles on ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> monolayer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126477.
- [28] GUO Y C, MAO L, TANG Y, et al. Concentrating electron and activating H-OH bond of absorbed water on metallic NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 107028.
- [29] MA R, SUN J, LI D H, et al. Exponentially self-promoted hydrogen evolution by uni-source photo-thermal synergism in concentrating photocatalysis on co-catalyst-free P25 TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 392: 165–174.
- [30] EDVINSSON T. A concentrated effort[J]. *Nature Energy*, 2019, 4:

- 354–355.
- [31] KHAN M A, AL-SHANKITI I, ZIANI A, et al. A stable integrated photoelectrochemical reactor for H<sub>2</sub> production from water attains a solar-to-hydrogen efficiency of 18 % at 15 suns and 13 % at 207 suns[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(35): 14802–14808.
- [32] ROMERO M, STEINFELD A. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9234–9245.
- [33] WEINSTEIN L A, LOOMIS J, BHATIA B, et al. Concentrating solar power[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23): 12797–12838.
- [34] SHANKS K, FERRER-RODRIGUEZ J P, FERNÁNDEZ E F, et al. A >3000 suns high concentrator photovoltaic design based on multiple Fresnel lens primaries focusing to one central solar cell[J]. *Solar Energy*, 2018, 169: 457–467.
- [35] MARXER D, FURLER P, TAKACS M, et al. Solar thermochemical splitting of CO<sub>2</sub> into separate streams of CO and O<sub>2</sub> with high selectivity, stability, conversion, and efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1142–1149.
- [36] ZHOU P, NAVID I A, MA Y J, et al. Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting[J]. *Nature*, 2023, 613(7942): 66–70.
- [37] ZHANG C, LI N, AN G Q. Review of concentrated solar power technology applications in photocatalytic water purification and energy conversion: Overview, challenges and future directions[J]. *Energies*, 2024, 17(2): 463.
- [38] CHEN K Y, SHI Y X, SHU P, et al. Construction of core-shell FeS<sub>2</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow hierarchical structure S-scheme heterojunction for boosted photothermal-assisted photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140053.
- [39] WANG Y C, LIU M J, WU C X, et al. Hollow nanoboxes Cu<sub>2-x</sub>S@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> core-shell S-scheme heterojunction with broad-spectrum response and enhanced photothermal-photocatalytic performance[J]. *Small*, 2022, 18(31): e2202544.
- [40] WANG F H, LI J H, YU X H, et al. Unveiling the role of metallic CoP@Ni<sub>2</sub>P sea-urchin-like nanojunction as a photothermal cocatalyst for enhancing the H<sub>2</sub> generation and benzaldehyde formation over CdZnS nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 146: 49–60.
- [41] DING L L, LI K, LI J H, et al. Integrated coupling utilization of the solar full spectrum for promoting water splitting activity over a CIZS semiconductor[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(12): 11616–11625.
- [42] LI J H, DING L L, SU Z Y, et al. Non-lignin constructing the gas-solid interface for enhancing the photothermal catalytic water vapor splitting[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(45): e2305535.
- [43] WANG S J, LIU D J, ZHANG C Y, et al. Boosting photocatalytic water vapor splitting by the integration of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and carbonized melamine foam[J]. *Science China Materials*, 2024, 67(9): 2957–2964.
- [44] XU W W, LU Z Y, SUN X M, et al. Superwetting electrodes for gas-involving electrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1590–1598.
- [45] GUO S H, LI X H, LI J, et al. Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1343.
- [46] WANG Y J, HUANG W J, GUO S H, et al. Sulfur-deficient ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/oxygen-deficient WO<sub>3</sub> hybrids with carbon layer bridges as a novel photothermal/photocatalytic integrated system for Z-scheme overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(46): 2102452.
- [47] SUGURO T, KISHIMOTO F, KARIYA N, et al. A hygroscopic nano-membrane coating achieves efficient vapor-fed photocatalytic water splitting[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5698.
- [48] PELAYO D, EDUARDO P P, RIVERO M J, et al. Shedding light on the photocatalytic hydrogen generation from seawater using CdS[J]. *Catalysis Today*, 2024, 433: 114672.
- [49] LEE W H, LEE C W, CHA G D, et al. Floatable photocatalytic hydrogel nanocomposites for large-scale solar hydrogen production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(7): 754–762.
- [50] PORNRUNGROJ C, MOHAMAD ANNUAR A B, WANG Q, et al. Hybrid photothermal-photocatalyst sheets for solar-driven overall water splitting coupled to water purification[J]. *Nature Water*, 2023, 1: 952–960.
- [51] LEI C X, GUAN W X, ZHAO Y X, et al. Chemistries and materials for atmospheric water harvesting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(14): 7328–7362.
- [52] Nature Editorial. Converting air moisture into water[J]. *Nature Water*, 2023, 1: 563.
- [53] ZHONG Y, ZHANG L N, LI X Y, et al. Bridging materials innovations to sorption-based atmospheric water harvesting devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9: 681–698.
- [54] HUANG L, LIU P, QIN C L, et al. Solar-driven hydrogen production based on moisture adsorption-desorption cycle[J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109879.
- [55] HE L L, ZENG X H, CHEN H, et al. A hybrid photocatalytic system splits atmospheric water to produce hydrogen[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(19): 2313058.
- [56] CORREDOR J, PEREZ-PÉÑA E, RIVERO M J, et al. Performance of rGO/TiO<sub>2</sub> photocatalytic membranes for hydrogen production[J]. *Membranes*, 2020, 10(9): 218.
- [57] 张遵恒, 金俊宇, 郑翔升, 等. 基于槽式聚光的光热反应与集热协同实验研究 [J]. *太阳能学报*, 2022, 43(10): 133–137.
- ZHANG Zunheng, JIN Junyu, ZHENG Xiangsheng, et al. Experimental study on photo-thermal coupling reaction and heat collection based on trough light concentration[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2022, 43(10): 133–137.
- [58] WULLENKORD M, JUNG C, SATTLER C. Development of a concentrator with a rectangular flat focus used for hydrogen production via photocatalytic water splitting employing solar radiation[C]//ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability Collocated with the ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, San Diego, California, USA. 2013: 1131–1136.
- [59] WANG B, FU Y, ZHANG C, et al. Fermi level pinning in concentrated light-induced band edge tuning maximizes photocatalytic

- solar-to-hydrogen efficiency[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(48): 10825–31.
- [60] SPASIANO D, MAROTTA R, MALATO S, et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170: 90–123.
- [61] MALATO S, BLANCO J, RICHTER C, et al. Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(4): 157–164.
- [62] REN Y X, ZHAO L, JING D W, et al. Investigation and modeling of CPC based tubular photocatalytic reactor for scaled-up hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 16019–16031.
- [63] WEI Q Y, YANG Y, HOU J Y, et al. Direct solar photocatalytic hydrogen generation with CPC photoreactors: System development[J]. *Solar Energy*, 2017, 153: 215–223.
- [64] LIU F, FU Y W, LU K J, et al. Solar reforming lignocellulose into H<sub>2</sub> over pH-triggered hydroxyl-functionalized chalcogenide nanotwins[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(23): 15591–15602.
- [65] CAO F, LIU H, WEI Q Y, et al. Experimental study of direct solar photocatalytic water splitting for hydrogen production under natural circulation conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(30): 13727–13737.
- [66] KEMPLER P A, IFKOVITS Z P, YU W L, et al. Optical and electrochemical effects of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> bubbles at upward-facing Si photoelectrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 414–423.
- [67] SUN M L, ZHOU L, DONG T G, et al. Interfacial design to enhance photocatalytic hydrogen evolution via optimizing energy and mass flows[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18): 21207–21216.
- [68] 何静娴, 刘建霞, 缙浩. 光热催化产氢技术的进展与讨论 [J]. *材料导报*, 2025, 39(11): 24010063.  
HE Jingxian, LIU Jianxia, GOU Hao. Advancements and discussions in photo-thermal catalytic hydrogen production technology[J]. *Materials Reports*, 2025, 39(11): 24010063.
- [69] WANG B, ZHAO S D, WANG S J, et al. Coupling photothermal evaporation into photocatalysis for enhanced hydrogen production from water[J]. *The Innovation Energy*, 2024, 1(2): 100018.
- [70] GUNAWAN D, ZHANG J J, LI Q Y, et al. Materials advances in photocatalytic solar hydrogen production: integrating systems and economics for a sustainable future[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(42): e2404618.
- [71] NISHIYAMA H, YAMADA T, NAKABAYASHI M, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m<sup>2</sup> scale[J]. *Nature*, 2021, 598(7880): 304–307.
- [72] TOE C Y, PAN J, SCOTT J, et al. Identifying key design criteria for large-scale photocatalytic hydrogen generation from engineering and economic perspectives. *ACS ES&T Engineering*, 2022.