

全光谱太阳能光热催化制氢研究进展

关 健, 马 荣, 李东辉, 严孝清, 魏进家, 孙 杰

(西安交通大学 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 太阳能制氢是我国在“双碳”目标背景下大力开发和利用可再生能源的重要技术手段之一。其中, 全光谱太阳能光热催化制氢作为一种新型绿色制氢技术, 利用光催化和热催化的协同优势, 可在相对温和的条件下高效驱动制氢反应, 实现对全光谱太阳能的综合利用。目前, 该技术已在多种制氢体系中均展现出了巨大的发展潜力。然而, 不同制氢体系中的光热催化机理及其制氢效果存在较大差异, 亟待进一步系统的梳理与整合。鉴于此, 通过对近年来国内外相关研究的最新进展进行梳理, 按照氢源特点进行分类综述(水体系、碳基燃料体系及氨基原料体系), 并重点讨论了不同制氢体系下的光热催化机制、性能优势及技术特点。具体来说, 光热催化水制氢体系可以分为淡水制氢和海水制氢。光热催化水分解的优势在于提高反应温度的同时, 还能够通过催化剂独特的异质结构或局部表面等离子共振效应来加快电荷载流子的迁移和分离, 促进制氢反应的发生, 提高全光谱太阳能利用率。光热催化碳基燃料制氢体系则细分为甲醇制氢、甲烷制氢以及其他碳基燃料制氢。该体系的光热催化技术特点在于降低了反应活化能、提高了中间产物选择性转化, 防止了催化剂中毒或失活。此外, 氨基原料体系主要包括氨分解制氢和尿素废水制氢。尿素废水制氢通过光热催化技术, 利用废水中的水和尿素, 实现了双氢源制取氢气的反应路径, 同时还有利于解决废水处理的问题。在我国能源转型的趋势下, 全光谱太阳能光热催化制氢以其氢气来源广泛, 反应条件温和, 产氢性能高的特点, 有望成为一种重要的绿色制氢技术。

关键词: 太阳能; 全光谱; 光热催化; 制氢; 水体系; 碳基燃料体系; 氨基原料体系

中图分类号: O643.36; TQ116.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)12-0022-16

Recent advances in full-spectrum solar photothermocatalytic hydrogen production

GUAN Jian, MA Rong, LI Donghui, YAN Xiaoqing, WEI Jinjia, SUN Jie

(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Solar hydrogen production is one of the key technological approaches for the vigorous development and utilization of renewable energy in China under the backdrop of the “carbon peak and neutrality” goals. Full-spectrum solar photothermocatalytic hydrogen production, as a novel green hydrogen generation technology, leverages the synergistic advantages of photocatalysis and thermal catalysis to efficiently drive hydrogen production reactions under relatively mild conditions, achieving comprehensive utilization of full-spectrum solar energy. Currently, this technology has demonstrated significant development potential across various hydrogen production systems. However, there are significant differences in the photothermal catalytic mechanisms and hydrogen production efficiencies across various hydrogen generation systems, which urgently require further systematic organization and integration. Hence, recent advances in relevant research both domestically and internationally are reviewed in this paper. The solar photothermocatalytic hydrogen production technology

收稿日期: 2024-11-29; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24112901

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176202)

作者简介: 关 健(1998—), 女, 河南濮阳人, 博士研究生。E-mail: guanjian052@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 孙 杰(1982—), 男, 河南郑州人, 研究员, 博士生导师。E-mail: sunjie@xjtu.edu.cn

引用格式: 关健, 马荣, 李东辉, 等. 全光谱太阳能光热催化制氢研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 22-37.

GUAN Jian, MA Rong, LI Donghui, et al. Recent advances in full-spectrum solar photothermocatalytic hydrogen production [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 22-37.



of different hydrogen source systems (water systems, carbon-based fuel systems, and nitrogen-based raw material systems) is comprehensively reviewed and categorized. In addition, the mechanisms, performance advantages, and technical characteristics of photothermocatalysis are emphatically summarized. Specifically, photothermocatalytic hydrogen production systems from water are categorized into two approaches: freshwater-based hydrogen production and seawater-based hydrogen production. The promotion of hydrogen production reactions and the enhancement of the full-spectrum solar utilization efficiency in photothermocatalytic water splitting are due to the elevation of the reaction temperature and the acceleration of charge carrier migration and separation, which are facilitated by the unique heterojunction structure or localized surface plasmon resonance effects of the catalyst. Photothermocatalytic hydrogen production systems from carbon-based fuels are subdivided into hydrogen production from methanol, methane, and other carbon-based fuels. The characteristics of the photothermocatalytic technology in this system are to reduce reaction activation energy, enhance the selective conversion of intermediate products, and prevent catalyst poisoning or deactivation. In addition, the photothermocatalytic systems for nitrogen-based raw materials include hydrogen production via ammonia decomposition and from urea wastewater. Water and urea in urea wastewater are simultaneously utilized for hydrogen production through photothermocatalytic technology, realizing a reaction pathway for dual hydrogen source hydrogen generation, while potentially solving the problem of wastewater treatment. Under the trend of energy transition in China, full-spectrum solar photothermocatalytic hydrogen production, characterized by its wide availability of hydrogen sources, mild reaction conditions, and high hydrogen production performance, is expected to become a significant technology for green hydrogen production.

Key words: solar; full-spectrum; photothermocatalysis; hydrogen production; water systems; carbon-based fuel systems; nitrogen-based raw material systems

0 引 言

为应对全球气候变化,中国正在努力推进以低碳清洁能源逐渐替代传统化石能源的战略转型。其中,氢能因其能量密度高(33.6 kWh/kg),反应产物单一,无污染气体排放,是一种公认的清洁能源,也将是我国未来新型能源系统中不可或缺的重要组成部分。近年来,国家有关部门出台了《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》,明确了氢的能源属性,并指明了氢能作为战略性新兴产业的重点方向。

从经济、环境、社会、技术性能以及可靠性等方面综合考虑,太阳能相较于生物质能、地热能、水能、核能、风能是最有利的制氢能源之一^[1]。太阳能制氢是一种可将太阳能转化为化学能的能量转化技术,传统技术主要包括太阳能驱动的光催化转化、热催化转化和光生物转化等。这些传统的太阳能制氢技术普遍存在氢气产率低和太阳能利用率不足的问题,主要是因为他们忽略了太阳能本身的固有属性。具体而言,照射在地球表面的全光谱太阳能根据光谱特征可分为紫外(UV)、可见光(VIS)和近红外(NIR)3个波段,对应的光谱能量比例分别为5%、45%和50%。而从光子能量的角度来看,光子能量最高的UV光所占比例最小,光子能量最低的NIR光所占比例最大。全光谱太阳能的“量”和“质”之间的不匹配,使得单一转化机制很难获得太阳能的高效利用。近年来新型的光电催化和光热催化因同时具有2种催化技术的特点

备受重视。其中,全光谱太阳能光热催化同时利用光催化和热催化的优点,在相对温和反应条件下提高氢气产率,并实现全光谱太阳能的最大化利用。

全光谱太阳能光热催化手段主要包括光辅助热催化(PATC)、热辅助光催化(TAPC)、光制热热催化(PDTC)及光热协同催化(PTCC)^[2-4]。其中,热辅助光催化以光催化为主,热辅助促进光催化性能提升,从而获得比单一光催化更高的催化活性。光辅助热催化则以热催化为主,光辅助促进热催化性能的提升,从而获得比单一热催化更高的催化活性。光制热热催化首先通过光热材料吸光转化获得热量,然后完全利用该热量驱动热催化转化。光热协同催化中光和热均为反应的驱动力,其中光驱动光催化反应,热驱动热催化反应,可实现比单独光催化和热催化反应活性之和更高的催化活性。

NAIR等^[5]将光热催化产生化学燃料的主要案例分类为:产氢,CO₂和CO转化。何展军等^[6]和GHOUSSOUB等^[7]分别对光热催化CO₂转换总结:一方面,光热催化理论计算中应添加光的影响,另一方面,对CO₂转化为燃料的经济分析应考虑CO₂的捕获技术。另外,众多学者^[8-11]对太阳能光热催化剂综述得出:在催化剂低成本高活性高稳定性的基础上,需要开发对全光谱太阳能有宽响应能力的光热催化剂。然而,学术界在关注光热催化技术时,忽略了光热催化制氢技术的总结。

尽管太阳能驱动的光热催化制氢技术的相关研究已经取得了快速且显著的进展,但在不同研究和不同制氢体系中,光热催化机理和制氢效果仍差异

较大, 这表明其机理尚未完全厘清。因而, 有必要对于不同制氢体系的特点进行对比总结。鉴于此, 笔者将对国内外不同氢源体系(水体系、碳基燃料体系、氮基原料体系)的全光谱太阳能驱动光热催化制氢技术进行综述, 重点对比总结其中的光热催化机制、性能优势及技术特点。

1 太阳能光热催化水制氢

太阳能水分解是一种利用可再生能源将水分解为 H_2 和 O_2 的技术, 该技术的优点在于整个反应过程中仅需输入水作为原料, 无二氧化碳排放。其中, 太阳能直接热解水是典型的高温反应体系, 通常只有当反应温度高于 2 500 K 后^[12], 水才能直接分解为 H_2 和 O_2 。而利用太阳能光热催化技术则可以降低反应活化能, 进而降低反应温度。目前, 基于太阳能光热催化水分解制氢的研究, 按照反应体系可分为淡水制氢和海水制氢, 以下分述之。

1.1 太阳能光热催化淡水制氢

水资源是一种极其丰富的自然资源, 分布广泛。经研究发现, 利用光诱导产生的 TiO_2 氧空位 (O_v) 在高温下对水分解有促进作用, 因而光热催化水分解高效制氢的关键在于 O_v 的生成和循环利用。该过程主要分为 2 个阶段: 光反应阶段与热反应阶段。光反应阶段: 在光源的照射下材料发生还原反应, O 原子被激活后从晶格逃逸, 从而在材料表面产生光生氧空位; 热反应阶段: 还原性的 O_v 与水分子接触, 迅速促使 H_2O 分解为氢原子 H^* 与羟基 OH^* , OH^* 中的 O 原子被用来修复表面 O_v , 氢原子 H^* 结合最终完成产氢过程。通过这 2 个阶段的协同作用, 光热催化能够高效地分解水产生

氢气^[13]。PEH 等^[14]发现, 能量较低的可见光和红外光可以提升紫外光催化反应的温度, 增强牺牲剂(甘油)捕获空穴的能力。这种温度的提升有助于促进光生载流子的分离, 并显著提高在全光谱太阳能照射下 $CuO@TiO_2$ 催化剂的制氢效率。ZHANG 等^[15]的研究表明, 通过合成双过渡金属掺杂的 $Fe\&Cu-In_2O_3$ 样品, 可以在光热催化过程中充分利用太阳辐射中的非热效应和热效应。实验数据表明, 在 623.15 K 时获得了最高氢气产率达 $28.63 \mu mol/(g \cdot h)$, 为未改性 In_2O_3 材料的 1.8 倍。MA 等^[16]采用商用 P25 TiO_2 催化剂, 通过全光谱太阳能聚光光热协同催化实现了水分解制氢。实验中以丙三醇为牺牲剂, P25 TiO_2 的氢气产率随时间和光强都呈现指数上升趋势, 并且此类现象在室外自然光条件下也得到了验证。在 $15 kW/m^2$ 光照下, 产氢速率和太阳能-氢能转化效率与传统光催化反应性能 ($1 kW/m^2$) 相比, 分别提高了 446 和 32 倍。该光热协同催化水分解机理如图 1 所示。首先, 通过光学聚焦获得高密度的光子流和热流。接着, 在高强度紫外光照射下, P25 TiO_2 催化剂产生大量电子, 导致催化剂原位还原并形成缺陷位点(如 Ti^{3+} 和 O_v) 及无序结构, 从而增强了其在可见光至近红外光范围的吸收能力, 同时提高了光生载流子的分离效率, 从而显著增强光催化产氢性能。然后, 高密度热流通过促进缺陷的生成并提供更高的热能, 进一步加速了光生载流子的传输与分离, 实现了温度上升阶段的热辅助光催化产氢过程。之后, 拓宽后的可见光至近红外吸收使电子从锐钛矿相 TiO_2 转移到低能态的 Ti^{3+} 捕获位, 拓宽了载流子的传输和分离通道, 从而在温度稳定阶段实现超线性光催化产氢性能。最

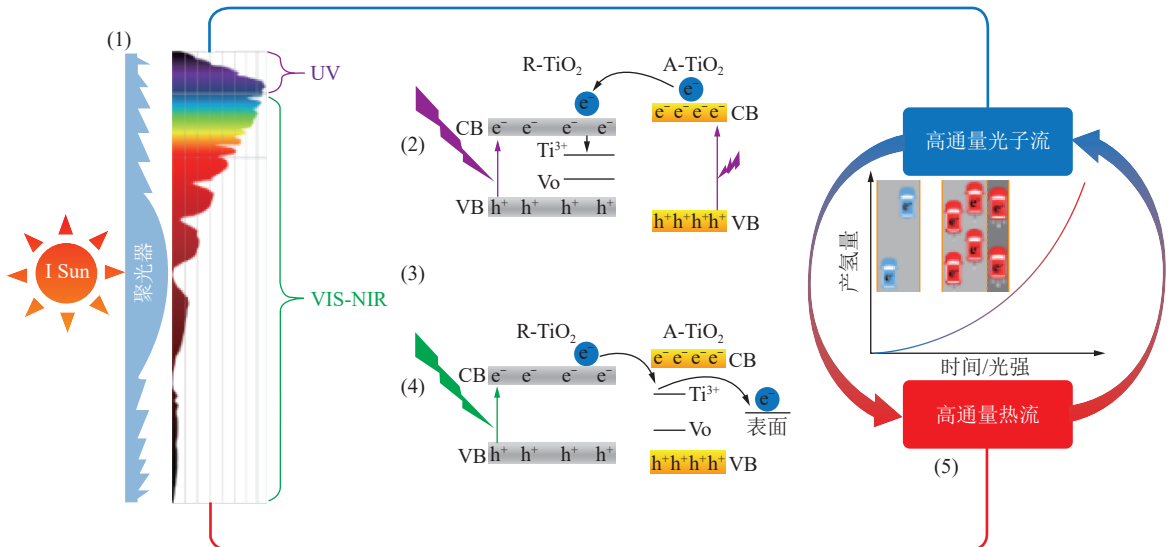


图 1 光热协同催化水分解制氢机理^[16]

Fig. 1 Schematic representation of photothermal synergistic catalytic mechanism for H_2 generation from water splitting^[16]

后,光子流和热流的协同作用不断优化 P25 TiO₂ 的动力学和热力学性能,使得在聚光光热协同催化过程中,产氢量随时间呈现超线性增长的趋势。

热辅助光催化水分解通过结合光热和光催化效应,能够显著提高反应速率和太阳能利用效率。FANG 等^[17]合成的 C-CN 催化剂就是一个很好的案例,它能够在紫外光到近红外光的宽光谱范围内吸收光能,其中吸收的低能光子转化为热量促进载流子的分离和迁移。在相同温度下,全光谱光热催化性能比外部热源光热催化性能高,这表明全光谱太阳能的光热协同催化的独特性。ZHANG 等^[18]在 Co₃O₄ 表面原位生长 ZnIn₂S₄(ZIS) 纳米片,光热效应提高了 Co₃O₄@ZIS 的电荷浓度,有利于电荷转移。此外,由于 Co₃O₄ (p 型半导体) 和 ZIS (n 型半导体) 之间的紧密接触形成了 p-n 异质结构,内建电场的建立增强了电荷分离效果。在光热效应和 p-n 异质结的协同作用下,Co₃O₄@ZIS 的光催化性能得到了显著提高,产氢速率最高可达 4 515 μmol/(g·h)。异质结构在光热催化领域中被广泛研究,如 Ni@C@TiO₂ 核壳双重异质结纳米催化剂在太阳能水分解中表现出优异的产氢性能(849 μmol/(g·h))与稳定性。该优异的产氢活性归因于 Ni 的局部表面等离子共振效应(LSPR)和碳层光热效应的协同作用^[19]。如图 2 所示,Ni 核心用于吸收可见光实现高效光热转换,而碳层则拓宽了整体光吸收范围,实现全光谱利用的同时有效减少了 Ni 与 TiO₂ 的直接接触。其次,Ni@C 核心主要吸收低能光子,以调节光热效应。TiO₂ 壳层则吸收高能光子,增强光催化氧化还原反应。Ni@C@TiO₂ 的双重异质结形成了强大的界面电场,有效促进了电荷分离与转移,进而促进了 H⁺ 与电子结合生成 H₂。在模拟太阳光条件下,Ni 核心展现出强烈的 LSPR 效应,产生的热电子通过导电的碳层有效转移至 TiO₂ 壳层,从而促进水分子的活化。通过 Ni 核心的 LSPR 效应与碳层的光热效应的协同作用,Ni@C@TiO₂ 核壳纳米反应器的局部温度显著升高,加速了空穴牺牲剂三乙醇胺(TEOA)的氧化反应,从而进一步增加 TiO₂ 表面可用电子的数量,最终显著提升了氢气产率。

全光谱太阳能光热催化淡水分解产氢主要通过热辅助光催化和光热协同催化为主,适当提高光催化的反应温度利于产氢。通过形成异质结或者 LSPR 效应加快电荷载流子的迁移和分离,促进反应物和产物的吸脱附过程。淡水制氢由于水源相对纯净,因此在实验阶段较为容易实现,研究相对较多。光热催化淡水分解技术不仅能够提高能源转换效率,还能拓宽全光谱太阳能的应用范围。

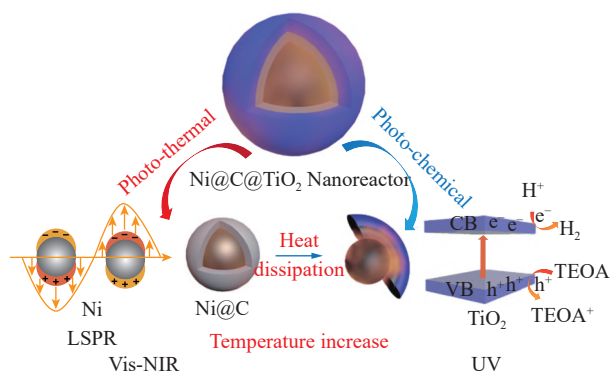


图 2 Ni@C@TiO₂ 催化剂光热协同催化产氢机理^[19]

Fig. 2 Mechanism of photothermal synergistic catalytic for H₂ generation over Ni@C@TiO₂ catalyst^[19]

1.2 太阳能光热催化海水制氢

海水在全球总水量中占比约为 97%。由于淡水资源在维持人类生活和环境方面起着至关重要的作用,所以海水制氢被认为是可以扩大化利用的技术^[20]。但海水中 Cl 离子含量最多,目前的海水分解技术中 Cl 离子的负面作用严重影响了海水制氢的发展。如光伏电解海水中,Cl 离子和金属电极极易发生反应,腐蚀电极降低其使用寿命,另外,Cl 离子在阳极与析氧反应存在竞争关系,导致氢质子还原的概率降低从而制氢性能下降^[21]。Cl 离子对半导体催化剂结构的破坏和对光生电子的消耗易引发副反应,一直制约着光催化海水制氢技术的发展。马荣等^[22]设计并合成了一种基于 Cu/TiO₂/C-Wood 的自漂浮两相光热复合材料。该材料利用太阳能光和热的协同作用,打破了传统光催化海水制氢过程中因半导体带隙结构限制而无法有效吸收低能红外光的问题。在 15 kW/m² 光照条件下,模拟海水的产氢速率从 85 μmol/(h·cm²) 提升至 179 μmol/(h·cm²),明显优于淡水中的反应特性。在实验中直接将 Cu/TiO₂ 纳米粒子分散于模拟海水中考察其产氢性能,添加 NaCl 后产氢速率从 50.1 mmol/(g·h) 却下降至 27.3 mmol/(g·h),与绝大多数文献报道的太阳能海水制氢数据类似,但与聚光自漂浮反应体系时产氢性能完全不同。此外,自漂浮两相结构使得催化剂能够直接且高效地回收和再利用,显著提升了其在实际应用中的可行性和经济性。由此可见,自漂浮两相结构是解决氯离子副作用的关键之一。在 1 kW/m² 光照强度下,添加 NaCl 后产氢速率为 3.4 μmol/(h·cm²),而不添加 NaCl 时的产氢速率为 3.3 μmol/(h·cm²) 相差微小。由此得知,这种打破传统海水制氢规律的原因为聚光光热和自漂浮结构。Cu/TiO₂/C-Wood 材料的独特自漂浮结构不仅通过毛细输液能力确保了水和催化剂的充分接触,还在空间上隔离了 Cl 离子与催化活性组分,防止

了Cl⁻离子对光生电子-空穴对的消耗。同时,聚光照射通过光热作用显著加快了光催化的动力学过程,促进了海水汽化,进一步提高了光催化制氢的效率和稳定性。此外,水凝胶也被用于海水光热分解,避免了Cl⁻离子的腐蚀,能很好的维持催化剂成分的稳定性^[23]。近日,WANG等^[24]开发了一种具有高粘附超疏水性的光热基座(图3),该底座

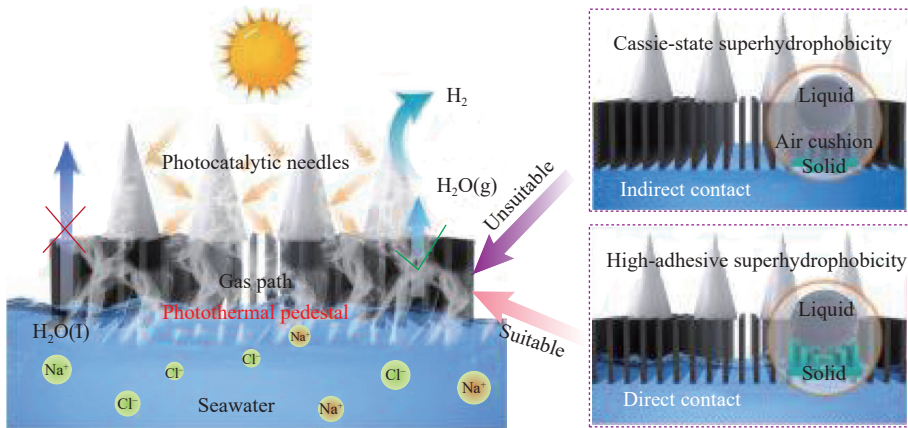


图3 太阳能光热催化海水制氢^[24]

Fig. 3 Schematic diagram of solar photothermocatalytic for seawater splitting^[24]

太阳能光热催化海水制氢主要以光热协同催化为主,虽然面临更多技术障碍,但依然取得了优异的产氢速率。现有研究多为模拟海水实验,实际的户外海水实验还有待开发。该技术一旦成功开发,对缓解淡水资源短缺具有重要意义。总之,随着相关研究不断深入和技术进步,全光谱太阳能驱动的水源制氢有望成为未来氢能领域的一个重要组成。

2 太阳能光热催化碳基燃料制氢

太阳能碳基燃料制氢是一种化石燃料的绿色利用途径,可有效助力“双碳”目标的实现,目前已得到学术界和工业界的广泛认可。该技术通过利用太阳能驱动碳基燃料的重整反应,将碳氢化合物转化为氢气和二氧化碳。其中光热催化制氢与传统的化石燃料制氢相比,不仅减少了对化石燃料的依赖,还能显著降低反应温度,具有明显的优势。常见的碳基燃料制氢体系有甲醇制氢,甲烷制氢及其他碳基燃料制氢。

2.1 太阳能光热催化甲醇制氢

甲醇具备高能量密度,易储存、易运输、低能耗等优点,是被广泛关注的氢载体。甲醇水蒸气重整(MSR)技术能够高效释放氢气,是一种有前景制氢的方案。特别是太阳能驱动的甲醇重整制氢技术,因其在效率、环保和经济效益方面的巨大潜力,成为清洁能源未来发展的重要策略^[25]。对甲醇

具有超疏水性和光热效应,为光催化提供了气固高温反应界面,在热力学上有助于氢气的溢出。在真实海水的性能测试中,产氢速率最高可达200.5 mmol/(g·h)。此外,该设计不但利用近红外光促进海水蒸发,还将紫外和可见光用于制氢,实现了全光谱利用。由此可知,光热催化在提高海水制氢产率上具有一定的优势。

和水分子的有效活化是实现高效且条件相对温和的甲醇水蒸气重整反应的关键之一。全光谱太阳能光热催化技术通过利用高倍太阳能产生高密度的载流子和高密度的热能,实现了甲醇和水的有效活化与转化。具体来说,高能光子能够直接降低热反应的活化能,而高密度的热能则促进了光生载流子的分离,使更多的光生载流子与反应物结合,从而显著提高反应效率。这种光热协同催化机理为高效、温和条件下的甲醇重整制氢提供了新的途径^[26]。Cu基催化剂是甲醇制氢常用的非贵金属催化剂^[27]。如SUN等^[28]合成了CuO/ZnO/TiO₂催化剂,研究了光辅助热催化甲醇重整制氢反应的机理。通过原位红外与电化学表征提出的光辅助热催化MSR反应的机制,如图4所示。表征结果表明,无定形TiO₂、ZnO和CuO是CuO/ZnO/TiO₂催化剂的3种主要成分。CuO能够吸收从紫外光到729 nm波长范围内的光,而TiO₂和ZnO仅吸收紫外光。在模拟太阳光条件下,这3种氧化物都能产生光生电子与空穴。由于CuO的导带和价带电位相对较正,电子倾向聚集在CuO的导带上,而空穴则倾向聚集在其价带上。当存在CH₃OH和H₂O分子时,光生空穴可有效参与CH₃OH/H₂O及其间接产物羟基的氧化。另一方面,聚集在CuO导带上的电子还原电位较低,无法还原氢质子。因此,积累的光生电子会导致CuO发生自还原形成Cu₂O。Cu₂O作为半导体

材料,除常规的半导体特性外,还具备响应光激发产生光生电子的特性,有效驱动质子发生还原反应进而生成 H_2 。另外,包含 CuO 、 ZnO 和 ZrO_2 组成的氧化物纳米复合催化剂也可以用于光热协同催化。在 1.6 W/cm^2 的光强下, H_2 的生成速率达到 $1.51\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{s})$,是同等温度热催化的 3 倍。该优异性能得益于光生载流子不仅能促进光催化反应,还

能加速热催化过程^[29]。ZHAO 等^[30] 制备了一种 Cu/CeO_2 催化剂用于光热催化,利用甲酸作为牺牲剂,在紫外辐射和外部加热下产生氢气。 Cu/CeO_2 界面是催化剂的活性位点,吸附的甲氧基和吸附的 OH 发生相互作用,形成吸附的 $HCHO$ 和吸附的 H_2O ,光生空穴吸附 H_2O ,形成载体的氧循环,而聚集在 Cu 表面的光电子与 H^+ 结合形成 H_2 。

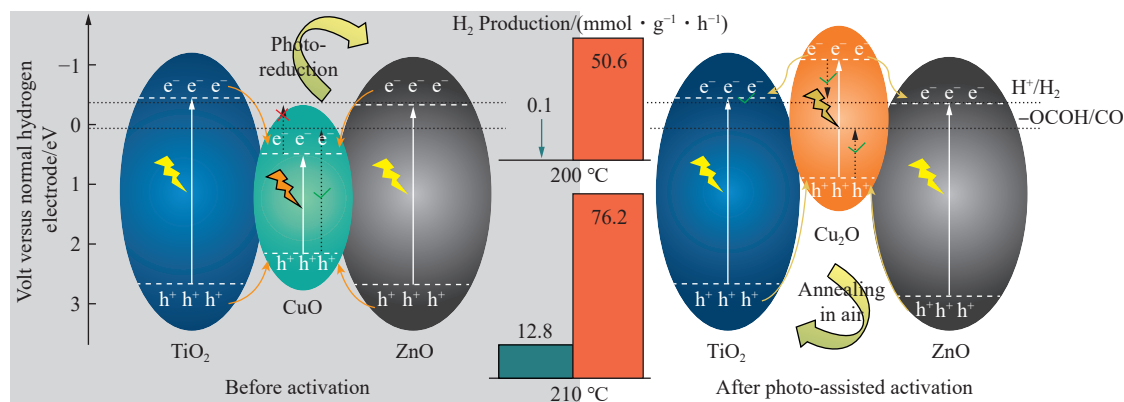


图 4 光辅助热催化甲醇重整制氢机理^[28]

Fig. 4 Schematic diagram of photo-assisted thermocatalysis for H_2 production from methanol reforming^[28]

为了深入探讨光热催化制氢机制,LI 等^[31] 在负载 0.05% Pt 的 TiO_2 表面上进行了多种条件下的同位素标记实验,使用 D_2O 替代 H_2O 。在光催化和热催化反应中, D 原子占 H/D 总含量的 58% ,证实了气态产物中 D 原子主要来自水的分解。在光照条件下,电子从价带跃迁至导带并与 Pt 原子相互作用,促使水分子裂解生成羟基自由基,这一过程显著提高了 CO 重整反应的效率。温度的提高也促进了水分子的裂解。此外,光照诱导生成空位结构能够降低 $C-H$ 断裂的能垒,这主要是由于其对甲氧基自由基的吸附能力较弱,从而减少了 $Ti-OCH_3$ 结合的强度。总体来看,光辅助热催化通过光生载流子(如电子—空穴对)有效降低了传统热反应的活化能,促进了 H_2 生成。YE 等^[32] 报道了 $CuZn$ 合金催化剂在甲醇重整制氢反应中的应用。在约 8 倍太阳光照射下,催化剂表面温度可达 523 K ,且不同锌、铜原子比例的催化剂在相同光强下的表面温度接近。 $Zn_{1.3}Cu_{98.7}$ 催化剂显示出最高制氢活性为 $5\,472.6\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$,太阳能—氢能转化效率为 1.2% 。通过对比光照加热和外部加热的催化性能,发现光照下的催化活性显著高于相同温度下的热催化,证实了全光谱太阳能光热催化的优越性。具体原因如下:在光照条件下, $ZnCu$ 合金表面的电子重新分布,锌表面电子密度升高,有利于水的化学吸附和分解,而铜位点的电子密度降低,有助于甲

醇的氧化,因此促进了甲醇重整过程。LI 等^[33] 用 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂研究光热协同催化,当实验光强为 15 kW/m^2 反应温度为 463 K 时, H_2 生成速率达到最佳值 $1.12\text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。光热协同甲醇重整制氢机制如图 5 所示。全光谱聚光太阳能为催化剂提供大量光子和热流,通过光诱导的 CuO 还原与热引起的 ZnO 迁移,形成了活性 $Cu-ZnO_x$ 位点。 $Cu-ZnO_x$ 位点通过 ZnO_x 产生的中间能带和 Cu 的 LSPR 效应增强了载流子分离、传输及抑制复合,从而加速 H 质子还原。 $Cu-ZnO_x$ 位点通过新型载流子传输路径降低了反应速率步骤的自由能壁垒, ZnO_x 产生的光生电子和 Cu 的热电子通过 $Cu-O_V-Zn$ 键传递至 H_2O 分子,促进 H_2O 解离。

由此可知,光热催化甲醇制氢技术通过利用太阳能中的光能和热能的协同作用,有效降低了反应温度并提高了催化剂的稳定性。现有研究光热催化甲醇制氢主要分为 2 种方式:光辅助热催化和光热协同催化。这些光热催化方式不仅显著降低了甲醇制氢反应的活化能,还大幅提高了反应速率。此外,光的作用使催化剂表面温度升高,激活了甲醇和水分子,促进了反应的进行,从而提高了制氢的效率和产物选择性。

2.2 太阳能光热催化甲烷制氢

甲烷虽然是一种温室气体,但同时也是一种优质的碳基燃料。通过甲烷干重整可以将 CO_2 与

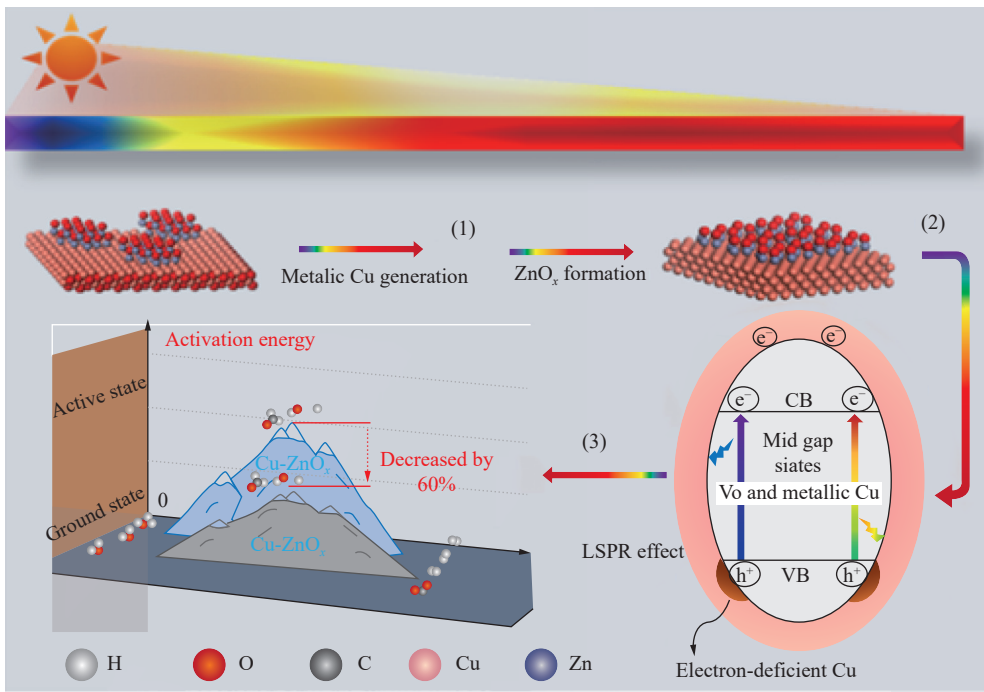


图5 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂光热协同催化甲醇重整制氢机理^[33]

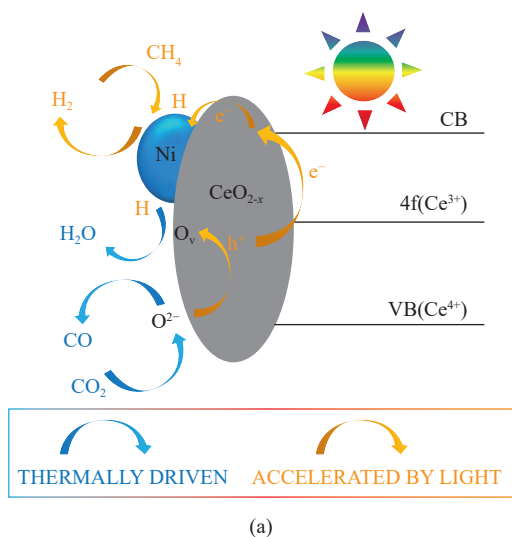
Fig. 5 Schematic diagram of photothermal synergism catalysis mechanism for methanol reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst^[33]

CH₄ 两种温室气体转化为 CO 及 H₂。由于该过程同时利用 2 种温室气体,符合当前国际能源领域绿色低碳的发展目标而备受关注。然而,传统甲烷干重整(DRM)以热催化为主,存在反应能垒高,能耗高的问题。DRM 反应作为吸热反应需要消耗能量,光热催化技术结合光催化和热催化,充分利用全光谱太阳能来驱动反应体系,可在温和条件下实现甲烷干重整。

Au 在传统的甲烷干重整热催化中无活性,但 YE 课题组^[34]将 Au 添加到 Rh/SBA-15,发现在光热催化中,CO₂ 转化达 3 600 mmol/(g·s)。这是由于 Au 的引入产生 LSPR 效应,激活了非极性分子 CO₂ 和 CH₄。随后, YE 课题组^[35]在 SiO₂ 上负载金属 Au 和 Pt。结果表明,利用 Au 和 Pt 的耦联 LSPR 效应产生的大量热电子可转移至吸附的 CO₂ 及中间产物上,从而降低 CO* 和 COOH* 表面覆盖率,提高 CH₄ 的转化率,使得光热催化反应速率是热催化反应速率的 2.4 倍。XIE 课题组^[36]采用尿素沉淀法制备类似的双金属催化剂 Pt-Au/P25 用于 DRM 反应,由于光生载流子和 LSPR 效应的影响,光生电子和热电子参与 DRM 的 CO₂ 吸附活化和 H₂ 产生,致使光热催化下的 H₂ 产率相对黑暗条件下提升了 3.09 倍。最近,该课题组制备出单原子催化剂 Ru/Mg-CeO₂,在光热条件 500 °C 下 H₂ 产率为 0.56 mol/(g·h),是纯热条件下的 1.88 倍,同时 CO 的产率为 0.85 mol/(g·h),是纯热条件的

1.65 倍。这主要归因于光热条件下催化剂的富缺陷结构和 Ru-O-Ce 位点的优越性,富缺陷结构利于 CO₂ 的吸附和 CH₄ 的活化^[37]。XPS 结果证明,光电子可以通过 Ru-O-Ce 结构从载体转移至 Ru 位点,进一步促进了 CH₄ 解离,产生更多的 H* 物种,促进 H₂ 生成。同时,发现光热催化可减少催化剂表面的积碳,延长催化剂使用寿命^[38]。为减少贵金属的利用,WANG 等^[39]将制备的无贵金属 Ni_{0.5}Ce_{0.5}O₃ 催化剂在自制光热催化反应器内成膜,仅在氙灯照射下,CH₄ 转化率就可达到 34.9%。光辅助 DRM 实验数据表明,在相同的催化剂温度下,与热驱动实验相比,CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别提高 10.97%, 7.93%。此外,质量分数 2% 和 4% 的镍被发现是最佳的活性金属负载量,可以实现高反应速率,33% 的能量效率和最小的碳积累。通过电磁特性模拟发现,镍纳米颗粒是电磁场增强的主要位置,同时也是 CH₄ 活化的活性位点^[40]。光辅助 DRM 反应的 2 种主要机制如图 6 所示,一种是热载流子驱动电荷转移,另一种机制是集中在 Ni-CeO₂ 界面上的近场增强诱导的共振能量转移到 Ni-CH_x 键,随着储存在化学键中的振动能量的增加,化学键逐渐变得更加不稳定,能量障碍相比热催化下较易克服,达到表观活化能降低的效果。

目前,在光热催化 DRM 中,以光辅助热催化,光制热热催化,光热协同为主,利用光产生热载流子,热载流子通过异质结或者化学键结构转移

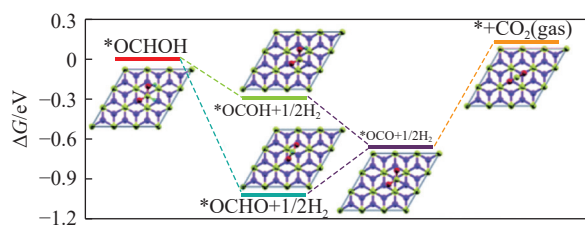
图 6 Ni/CeO_{2-x} 催化剂上热载流子驱动的光催化机制^[40]Fig. 6 Schematic representation of hot-carrier driven photocatalytic mechanism on Ni/CeO_{2-x} catalyst^[40]

至活性位点, 活化 CH₄ 或者 CO₂。同时光的存在降低了中间产物在催化剂表面的覆盖率, 有效防止了催化剂的中毒和失活, 促进了 CH₄ 和 CO₂ 的转化。光热催化不仅可以降低催化反应所需的温度和/或压力, 而且可以通过中间产物对光的选择性吸收提高产物的选择性。由于 DRM 反应中消耗 CO₂, 可有效缓解温室效应, 因而具有广阔的实际应用前景。

2.3 太阳能光热催化其他碳基燃料制氢

除了甲醇和甲烷外, 其他碳基燃料也可作为氢载体。例如甲酸 (FA) 在工业有机合成和生物质处理工艺中作为主要副产品被大量生产。近年来, 由于其独特的化学性质和环保特性, 甲酸作为氢载体的潜力逐渐受到重视。甲酸的脱氢反应具体为: HCOOH → H₂ + CO₂。LV 课题组^[41]设计了一种基于 Bi₂Te₃/Cu 的光热装置用于甲酸脱氢, 该装置可以吸收 1 kW/m² 辐射并将其转化为 240 °C 的高温。用 PF-Mo_{1.98}C_{1.02} 多空膜催化剂, 在 0.25 kW/m² 条件下产生 H₂ 的速率为 1.07 L/(g · h)。通过 DFT 计算基元反应的吉布斯自由能, 图 7 发现从 *OCOH 到 *OCO+1/2H₂ 的反应途径是放热的, 而 *OCHO 解离

成 *OCO+1/2H₂ 是吸热的, 吸热 0.34 eV。这意味着在动力学上, *OCOH 的解离比 *OCHO 的解离更有优势。最后, *OCO 解离成表面 CO₂ 具有更高的有效势垒, 表面 CO₂ 的形成是吸热的, 需要克服 0.79 eV 的有效势垒。这些结果表明该光热催化中 *OCOH 路线 (*OCHOH → *OCOH + 1/2H₂ → *OCO + 1/2H₂ → CO₂) 更有利。近日, 原为红外技术被用于甲酸制氢反应, 同样也证实了甲酸逐步脱氢的机理^[42]。甲基环己烷因其理论上较高的储氢量 (质量分数可达 6.22%) 且产物毒性较低同样备受关注^[43]。姜萍萍^[44]用单原子 Ni/CeO₂ 用于甲基环己烷光热催化测试, 在 400 °C 下的 H₂ 生成率为 2 756 mmol/(g · h)。生物质是所有动植物的有机物, 同样可以作为氢源^[45-47]。例如 YUAN 等^[48]将单原子 Ni/CeO₂ 用于生物质乙醇光热催化同样得到优异的性能, 在 3 kW/m² 下的产氢速率为 519 mmol/(g · h)。负载 Au 纳米粒子的 TiO₂ 纳米片作为生物衍生甘油光热重整制氢的光热催化剂被报道^[49]。光热强化重整能提高 58% 的产氢率, 其光热催化产氢速率为 2.38 mmol/(g · h)。图 8 展示了甘油光热重整制氢的机理, 其过程可简述为: 在紫外—可见光照下, 光催化剂表面发生脱氢, 随后进行 C—C 和 C—O 键的裂解, 生成小分子中间体和氢气。在紫外光照射下, TiO₂ 产生的光生电子转移至 Au 粒子, 催化吸附的 H⁺ 还原生成 H₂, 而光生空穴则与吸附的甘油分子反应。最初, 甘油在 TiO₂ 酸位发生脱水 and 脱氢反应, 生成乙酰醇和甘油醛, 这为制氢提供了重要的氢源。此外, 短链中间体 (如甲醇、乙醛) 在光催化下可减少空穴, 进一步生成 H₂ 和 CO。热电子主要通过电子—声子和电子—电子散射来提高温度, 起到促进各反应途径进行的作用。该光热催化甘油制氢机理强调了光生载流子在甘油光热重整制氢中的关键作用。

图 7 Mo_{1.98}C_{1.02}(002) 表面上 FA 解离的每个基元反应的吉布斯自由能 (ΔG)^[41]Fig. 7 Gibbs free-energy change (ΔG) of each elementary reaction for FA dissociation on Mo_{1.98}C_{1.02}(002) surface^[41]

由此可得, 其他碳基燃料光热制氢主要有光制热催化和光热协同催化为主。光制热催化中利于光热转化效率高的材料将低倍光太阳能转化到反应温度。光热协同催化中光生载流子分离效率增

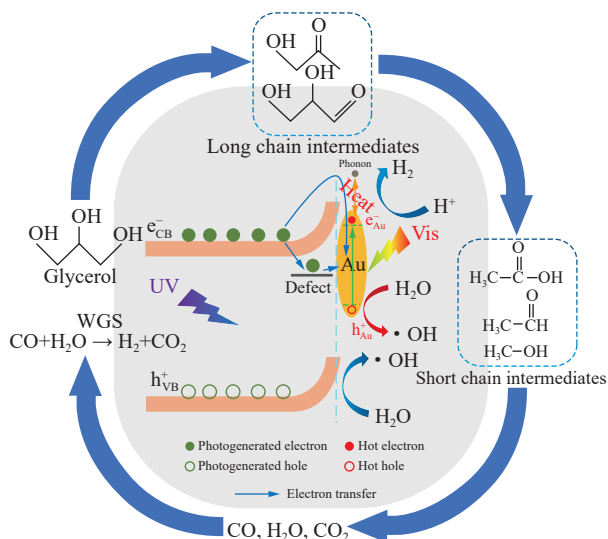


图8 甘油光热重整机理和辐照过程中载流子的迁移路线^[49]

Fig. 8 Proposed glycerol photothermal reforming mechanism and carriers migration route during irradiation^[49]

加, 与热电子共同作用加强氧化还原反应的发生。基于以上总结, 发现太阳能光热催化碳基燃料制氢中的光热效应参与了反应中间产物的生成, 优化了反应路径, 从而能够提高氢气产率。这些技术的发展为实现高效、清洁的氢气生产提供了新的氢源。

3 太阳能光热催化氨基原料制氢

太阳能氨基原料制氢技术近年来同样备受关注, 已成为解决双碳战略目标的重要技术方案。该技术通过利用太阳能驱动氨基原料(如氨或尿素)的分解反应, 将氮氢化合物转化为氢气与氮气或二氧化碳。与传统的化石燃料制氢相比, 光热催化氨基原料制氢不仅减少了对化石燃料的依赖, 还能实现低温高效产氢的性能, 从而促进了国际能源向低碳清洁能源转型。常见的光热催化氨基原料制氢体系包括氨分解制氢和尿素废水制氢。

3.1 太阳能光热催化氨分解制氢

氨(NH_3)作为一种高效的氢载体, 具有高储氢密度(17.6%, 质量分数)。此外, 氨在常压下的沸点为 $-33\text{ }^\circ\text{C}$, 远高于氢气($-253\text{ }^\circ\text{C}$), 更易液化和储存。氨因其独特的化学性质和无碳氢载体属性, 被认为在氢能领域的应用潜力巨大。有研究表明, 在基于Pt/ TiO_2 催化剂的光催化氨分解制氢中, 水的加入可以稳定光催化剂的性能, 为氨水溶液分解提供了理论基础^[50]。主要原因为, 氨在 TiO_2 的分解过程会形成羟基化表面, 水的加入会改变催化剂表面的氢键环境, 减少羟基化表面覆盖率, 加速质子转移, 确保光反应连续进行^[51]。“天线—反应器”

(AR) 纳米催化剂是一种以LSPR天线和表面负载的反应器粒子(团簇或者单原子)组成的新型催化剂。YUAN等^[52]制备了Cu—Fe—ARs, 在超快脉冲光照下实现了过渡金属Fe的制氢性能与Ru相媲美的效果。在Cu—Fe—ARs中, Fe作为反应器分散在Cu天线上, Fe簇被光激发会产生热载流子, 激活Fe—N键降低反应势垒, 促进产物解吸。除此之外, 单原子催化剂也被用于太阳能光热催化氨分解, 如LI课题组利^[53]用溶胶凝胶法合成了负载单原子Ni的 CeO_2 纳米片, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 分解速率为 $3.544\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 在室外自然光照条件下也可达到 $1.58\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 具体实验过程如图9所示。由于离子N—Ni的键能低于共价N—Ni的键能, N—Ni在单原子Ni/ CeO_2 (111)中的解离更容易。Ni—N键由共价键转变为离子键, 导致 NH_3 在单原子Ni/ CeO_2 上更容易脱氢, 结果表现为该单原子催化剂产氢性能优于其他非贵金属催化剂和大部分贵金属催化剂。随后, YUAN等^[54]用同样方法制备了二维 CeO_2 负载单原子Co催化剂, 在室外测试中, 1倍太阳光下温度为 $308\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 产率为 $0.22\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 2倍太阳光下温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 产率为 $2.7\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。理论计算表明脱氢后氮的重组解吸为决速步骤, 而Co纳米粒子的N—N的结合势垒远大于单原子Co的势垒, 从而证实了单原子Co的优势。此外, WANG等^[55]利用氢渗透膜反应器实现太阳能中低温氨分解, 低品位的太阳能热能可以作为氢的化学能储存, 具有较高的热力学性能。数值模拟结果中热力学第一定律效率、净太阳能-燃料转化效率和焓效率分别高达86.86%、40.08%和72.07%。XIA等^[56]通过设计 H_2 渗透膜反应器, 同样证实了太阳能驱动的氨分解可能性, 为太阳能氨分解的工业化应用奠定了理论

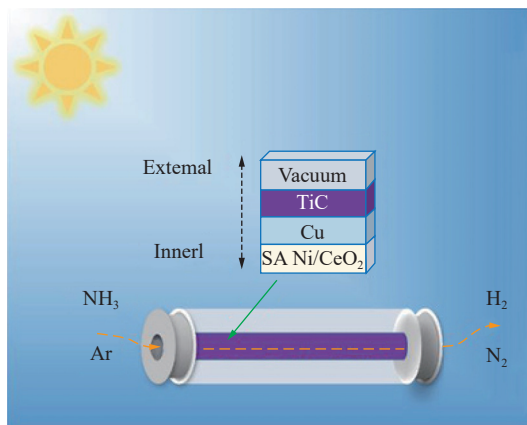


图9 基于单原子Ni/ CeO_2 太阳能光热催化装置示意^[53]

Fig. 9 Schematic diagram of solar photothermocatalytic device for NH_3 decomposition over single atom Ni/ CeO_2 catalyst^[53]

基础。

目前太阳能光热催化氨分解制氢主要以光制热催化为主,通过催化剂的光热转化或集热手段将反应温度升高至热催化的初始反应温度。尽管常规氨热解的温度一般在 600 °C 以上,但利用光制热催化技术可以在较低温区实现氨分解。这些低温氨分解的技术发展为清洁产氢提供新途径,具有潜在的工业化应用价值。

3.2 太阳能光热催化尿素废水制氢

以尿素为主的含氮化合物是导致水体氮污染的主要原因。氮污染会引发水体富营养化,对水生生态系统中的生物产生毒性,造成严重的环境影响。废水中的氮污染有多种来源,其中农业活动,如集约化耕作和过度施肥,是一个重要因素^[57]。太阳能尿素废水制氢技术能够将污染物或废弃物转化为清洁能源,是一项融合“能源与环境”双重效益的综合解决方案^[58]。尿素制氢的优势主要体现在以下方面:1 尿素贮氢量的质量分数为 6.71%,与水结合后可达 10.07%,符合储氢指标;2 相比其他氢载体,尿素稳定、无毒、不易燃、成本低,且易储存和运输;3 尿素广泛存在于工、农业和生活废水中。尿素是人和动物新陈代谢的重要产物,尿液中

水的质量分数占 95%,尿素约占的 2%。

ZHAO 等^[59]制备了一种带有 Ag/MoS₂/TiO₂ 三元异质结构的催化剂,可使废水的 H₂ 产生速率达 1.98 mmol/(g·h)。主要原因是由于 Ag 和 MoS₂ 引起的光热效应提高了温度,另外异质结构中存在的 Ti³⁺和 O 缺陷有效抑制了光生电子空穴对的复合。MA 等^[60]把聚光光热协同催化技术作为太阳能驱动尿素废水/尿液转化为氢气的方法。在 15 kW/m² 辐照条件下,尿素水溶液产氢速率为 23.18 mmol/(g·h),相应的太阳能-氢能转化效率为 0.31%;而在没有尿素存在时,产氢速率下降至 12.44 mmol/(g·h),太阳能-氢能转化效率仅为 0.16%。结果表明,尿素的引入使产氢性能提升 50%,显著高于单独光催化和热催化的总和。此外,通过室外 15 kW/m² 实际太阳光照下复现实验,尿液产氢速率仍能保持在 14.04 mmol/(g·h),证实了聚光光热协同催化技术在实现尿素废水/尿液处理和制氢双功能应用的可行性。上述高效制氢机制主要归因于催化剂结构优化和反应路径扩展,如图 10 所示。首先,在聚光全光谱照射下,高能光子流和热流作为外部激励,促使 TiO₂ 载体还原生成 TiO_{2-x} 及缺陷 (O_v 和 Ti³⁺),催化剂的结构和电子性质被缺陷工程不断优化。其

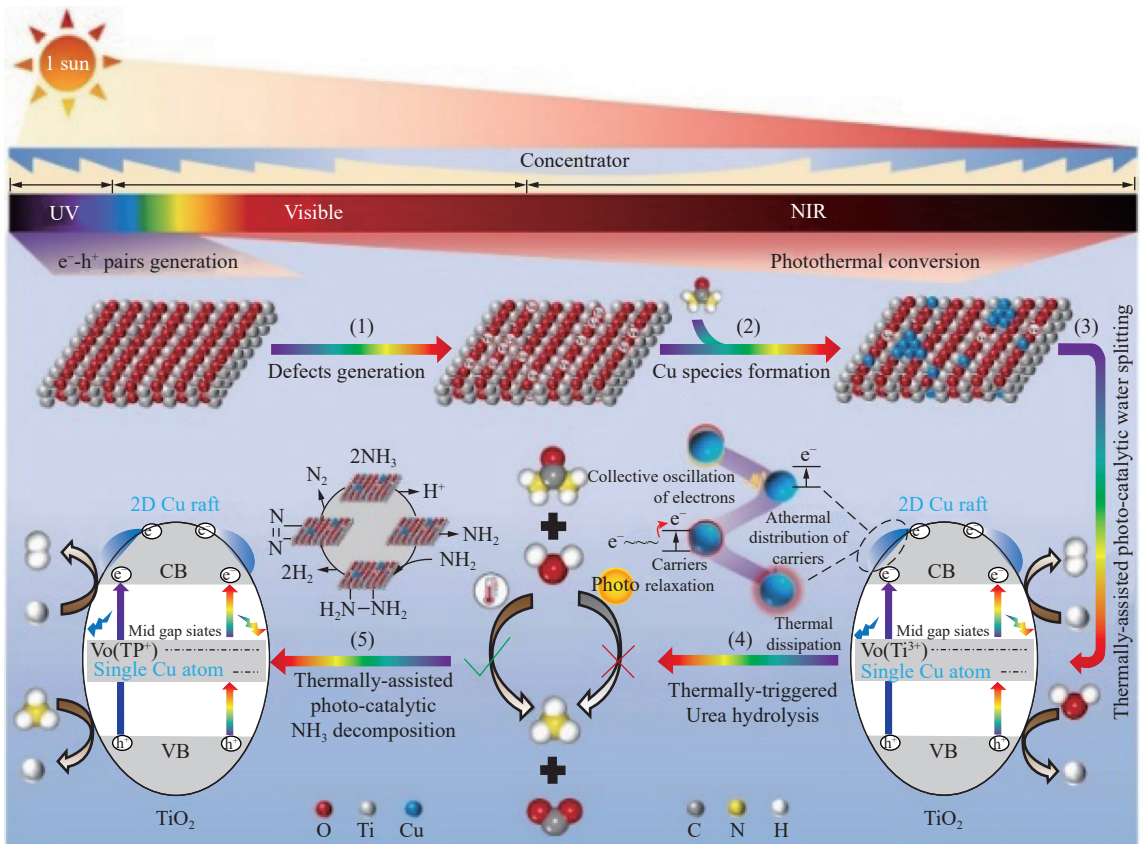


图 10 聚光光热协同催化尿素水溶液分解制氢示意^[60]

Fig. 10 Schematic diagram of concentrated photothermocatalysis for H₂ evolution from aqueous urea^[60]

次,大量缺陷增强了Cu与TiO₂之间的相互作用,使TiO_{2-x}表面形成分散的Cu单原子和2D Cu层,提升了激发电子数量及H^{*}吸脱附能力,加速光驱动的质子还原和制氢过程。再次,高能光子流触发光催化水分解制氢反应,而热流则通过增强光生电子—空穴对和反应动力学进一步加快反应。此外,热流驱动尿素水解生成氨气,提供了新的制氢路径;光子流则触发氨的光催化分解,实现尿素水解与氨分解的串联制氢路径。最后,热流促使非活性NH₄⁺转化为高活性NH₃,进一步提升了氨分解制氢性能。

太阳能光热催化尿素废水制氢,实现了水分解与尿素分解的高效双氢源制氢,具有重要的指导意义,也为未来利用太阳能从工农业、生活废水制

氢,实现“变废为宝”提供了宝贵的经验和数据。

4 结语与展望

目前,各国研究者普遍认为:在全光谱太阳能中,长波段主要体现为热效应,可以促进光生载流子分离,加速传质,促进反应物的解离和产物的脱附;而短波段主要体现为光效应,通过LSPR作用形成热载流子,激活反应物,降低反应活化能,进而在较低的温度条件下得到优异的制氢性能。近年来典型全光谱太阳能光热催化制氢性能对比见表1,该列表有助于读者更全面地了解该技术目前的发展现状。

首先,基于以上数据可以发现,国内外学者对光热催化水体系的研究相对较早且较为丰富。一方

表1 典型全光谱太阳能光热催化制氢研究性能对比

Table 1 Performance comparisons between typical full-spectrum solar photo-thermal catalytic hydrogen production studies

年份	作者	反应体系	催化剂	光源/反应条件	氢气产率	太阳能到氢能转化效率/ 光到燃料的效率/%	表观量子 效率/%
2021	WU等 ^[13]	淡水分解	Ni/Cu-TiO ₂	0.60 W/cm ²	27.01 μmol/g	—	—
2015	PEH等 ^[14]	淡水分解	CuO@TiO ₂	1 000 W/m ²	5.40 mmol/(g·h)	—	67
2023	ZHANG等 ^[15]	淡水分解	Fe&Cu-In ₂ O ₃	氙灯	28.63 μmol/(g·h)	—	—
2020	MA等 ^[16]	淡水分解	P25 TiO ₂	15 kW/m ² 36 kW/m ²	86.8 μmol/h 235.8 μmol/h	— 0.022	—
2023	FANG等 ^[17]	淡水分解	C-CN	300 W氙灯	1 932.9 μmol/(g·h)	—	—
2023	ZHANG等 ^[18]	淡水分解	Co ₃ O ₄ @Zn ₂ S ₄	300 W氙灯	4 473 μmol/(g·h)	—	—
2021	LI等 ^[61]	淡水分解	FeS ₂ /Bi ₂ S ₃	300 W氙灯	16.8 mmol/(g·h)	—	—
2024	SUN等 ^[62]	淡水分解	CDs/PCNVs-3	300 W氙灯 室外实验	25.86 mmol/(g·h) 13.1 mmol/g	—	—
2022	LI等 ^[63]	淡水分解	海胆状空心RuO ₂ /TiO ₂ /Pt/C	300 W氙灯	81.62 μmol/(g·h)	—	—
2023	LI等 ^[64]	淡水分解	Cu/TiO ₂	300 W氙灯	24 160.69 μmol/(g·h)	—	—
2022	MA等 ^[65]	淡水分解	Pt-TiO ₂	300 W氙灯	225.04 mmol/(g·h)	0.89	—
2025	LU等 ^[66]	淡水分解	Co ₃ O ₄ /BCN	300 W氙灯	3.7 mmol/(g·h)	—	—
2024	LI等 ^[67]	淡水分解	PC@MoS ₂ /ZIS	300 W氙灯	18.79 mmol/(g·h)	—	14.1
2022	马荣等 ^[22]	海水分解	Cu/TiO ₂ /C-Wood	15 kW/m ²	179 μmol/(h·cm ²)	0.047 3	—
2024	LI等 ^[23]	海水分解	MoS ₂ /PVA	1 kW/m ²	45.5 mmol/(g·h)	—	—
2024	WANG等 ^[24]	海水分解	PCC _{0.2}	300 W氙灯	200.5 mmol/(g·h)	—	—
2023	LU等 ^[68]	海水分解	CDs/TCN	300 W氙灯 39 °C	11.92 mmol/(g·h)	—	7.8
2024	SUN等 ^[69]	海水分解	Co-NC@Cu	600 W/cm ² 110 °C	9 080 μmol/(g·h)	4.78	—
2024	LI等 ^[70]	海水分解	N-TiO ₂	100 mW cm ⁻² 270 °C	40.24 mmol/(g·h)	20.2	—
2021	YU等 ^[29]	甲醇制氢	Cu/Zn/Zr 氧化物	16 kW/m ²	1.51 ml/(g·s)	45.6	—

续表

年份	作者	反应体系	催化剂	光源/反应条件	氢气产率	太阳能到氢能转化效率/ 光到燃料的效率/%	表观量子 效率/%
2022	LI等 ^[31]	甲醇制氢	Pt@TiO ₂	—	5.66 μmol/(g · s)	—	—
2021	LUO等 ^[32]	甲醇制氢	Zn _{1.3} Cu _{98.7}	7.9 kW/m ²	328 mmol/(g · h)	1.2	—
2024	LI等 ^[33]	甲醇制氢	Cu-ZnO	15 kW/m ²	1.12 mol/(g · h)	5.3	—
2017	SONG等 ^[35]	甲醇制氢	Pt-Au/SiO ₂	0.6 kW/m ²	90 μmol/(g · min)	—	—
2023	XU等 ^[71]	甲醇制氢	CuO/ZnO/ZrO ₂	室外700 W/m ² 149 °C	750 mmol/h	—	—
2022	LI等 ^[72]	甲醇制氢	Pt-CuO	15 kW/m ² 180 °C	1.6 mol/(g · h)	7	—
2024	LIN等 ^[73]	甲醇制氢	CuInS ₂ @MIL-101(Cr)	300 W 氙灯 170 °C	36.233 mmol/(g · h)	—	23.22
2024	ZHANG等 ^[37]	甲烷制氢	Ru/Mg-CeO ₂	2.7 W/cm ²	0.56 mol/(g · h)	—	—
2025	ZHANG等 ^[38]	甲烷制氢	Ru/CeO ₂	1.5 W/cm ²	350 mmol/(g · h)	—	—
2020	PAN等 ^[74]	甲烷制氢	MgO/Pt/Zn-CeO ₂	600 °C 30 kW/m ²	356 mol/(g · h)	—	—
2020	SHOJI等 ^[75]	甲烷制氢	Rh/STO	450 °C 150 W 汞—氙灯	900 μmol/(g · h)	—	—
2020	WU等 ^[76]	甲烷制氢	Ni _{1.60} Co/Co-Al ₂ O ₃	聚焦500 W 氙灯 600 °C	63.46 mmol/(g · min)	—	—
2021	RAO等 ^[77]	甲烷制氢	Ni/Ga ₂ O ₃	3.0 W/cm ² 390 °C	190 μmol/(g · h)	—	—
2023	JI等 ^[78]	甲烷制氢	Ni ₅ Cu ₅ /Al ₂ O ₃	500 W 氙灯 739 °C	61.69 mmol/(g · min)	—	—
2024	CHANG等 ^[42]	其他碳基燃料	WN/Gr	0.4 kW/m ²	7.88 L/(g · h)	—	—
2022	YUAN等 ^[48]	其他碳基燃料	SA Ni/CeO ₂	3 kW/m ²	519 mmol/(g · h)	16.7	—
2022	ZHONG等 ^[49]	其他碳基燃料	Au/TiO ₂	300W 氙灯	2.38 mmol/(g · h)	—	—
2024	ZHOU等 ^[79]	其他碳基燃料	Ni/m-SiO ₂	361 kW/m ² 686 °C	1 966.2 mmol/(g · h)	5.5	—
2024	ZHONG等 ^[80]	其他碳基燃料	Ni/θ-Al ₂ O ₃	182.9 kW/m ² 700 °C	3 776.3 mmol/(g · h)	7.2	—
2024	HU等 ^[81]	其他碳基燃料	Co/CeO ₂ -AlMg ₃ O _{4.5}	178 kW/m ² 720 °C	3 374.4 mmol/(g · h)	7.8	—
2024	WU等 ^[82]	其他碳基燃料	Ni/Ca _{1/8} -SiO ₂	178 kW/m ²	3 059.4 mmol/(g · h)	5.8	—
2023	YUAN等 ^[54]	氨分解	SA Co/CeO ₂	2 kW/m ²	2.7 mmol/(g · min)	—	—
2022	LI等 ^[53]	氨分解	SA Ni/CeO ₂	1 kW/m ² 300 °C	3.544 mmol/(g · min)	—	—
2024	XIA等 ^[83]	氨分解	K-Co ₃ Mo ₃ N	500 °C	347.5 mmol/(g · h)	14.4	—
2019	ZHOU等 ^[84]	氨分解	Cu-Ru-AR	3.2 W/cm ² 293 °C	22.7 μmol/(g · s)	—	—
2019	ZHAO等 ^[59]	废水制氢	Ag/MoS ₂ /TiO _{2-x}	500 W 氙灯	1.98 mmol/(g · h)	—	—
2022	MA等 ^[60]	尿素废水制氢	Cu/TiO ₂	室内15 kW/m ² 室外15 kW/m ²	23.18 mmol/(g · h) 14.04 mmol/(g · h)	0.31	—

面是水易获取,另一方面是水分解涉及的化学反应过程相对简单,无副反应。各国学者对光热催化碳基燃料体系的研究次之,主要由于绿色碳基燃料有碳捕集和利用的功能性优势,符合当前国际能源领域碳循环利用的需求。相对而言,对氨基原料体系的关注最少。虽然氨作为氢载体的清洁能源属性近年来得到广泛关注,但是氨热解所需温度一般在600~800℃,目前的光热转化材料难以用低倍聚光太阳能达到这一温度,因而阻碍了该技术的发展。对于氨基原料体系的光热催化技术,需要考虑配合高倍聚光太阳能集热技术。

其次,全光谱太阳能光热催化制氢技术中,光与热都应来自于太阳光,而现有文章中数据集于使用人工光源驱动反应,室外实际太阳光实验的报道相对较少,缺乏实践意义。未来对全光谱太阳能光热催化技术的发展应加大室外实验的验证。

此外,光热效应存在热贡献与非热贡献的区分,进一步厘清光热催化中热贡献与非热贡献的具体作用机制,量化各自贡献量并建立合理的评价标准,是未来持续提升全光谱太阳能综合利用效率的关键,该方面尚需更加深入系统地研究。

在当前能源绿色低碳化转型的全球背景下,全光谱太阳能光热催化制氢技术作为一种清洁、高效的新型能源转换技术,展现出了巨大的发展潜力。笔者通过对近年来太阳能光热催化制氢技术研究进展的综述,总结了该技术在不同氢源体系(水体系、碳基燃料体系、氨基原料体系)中的研究现状和发展前景。相信随着各国学者研究的不断深入和相关技术的快速进步,全光谱太阳能光热催化制氢技术必将在未来的新型能源体系中发挥重要作用,也将助力我国“双碳”目标早日实现。

参考文献 (References):

- [1] ACAR C, DINCER I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218: 835–849.
- [2] MA R, SUN J, LI D H, et al. Review of synergistic photo-thermo-catalysis: mechanisms, materials and applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30288–30324.
- [3] FANG S Y, HU Y H. Thermo-photo catalysis: a whole greater than the sum of its parts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(9): 3609–3647.
- [4] SONG C Q, WANG Z H, YIN Z, et al. Principles and applications of photothermal catalysis[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(1): 52–83.
- [5] NAIR V, MUÑOZ-BATISTA M J, FERNÁNDEZ-GARCÍA M, et al. Thermo-photocatalysis: environmental and energy applications[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(10): 2098–2116.
- [6] 何展军,黄敏,林铁军,等.光热催化甲烷重整研究进展[J]. *物理化学学报*, 2023, 39(9): 2212060.
- [7] HE Z J, HUANG M, LIN T J, et al. Recent advances in dry reforming of methane via photothermocatalysis[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2023, 39(9): 2212060.
- [8] GHOUSSOUB M, XIA M K, DUCHESNE P N, et al. Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1122–1142.
- [9] ZHU L L, GAO M M, PEH C K N, et al. Solar-driven photothermal nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(3): 323–343.
- [10] YANG M Q, GAO M M, HONG M H, et al. Visible-to-NIR photon harvesting: progressive engineering of catalysts for solar-powered environmental purification and fuel production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802894.
- [11] LUO S Q, REN X H, LIN H W, et al. Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(16): 5701–5719.
- [12] XIAO J D, JIANG H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(2): 356–366.
- [13] BAYKARA S. Experimental solar water thermolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(14): 1459–1469.
- [14] WU Q L, LI Z, ZHANG X H, et al. Enhanced defect-water hydrogen evolution method for efficient solar utilization: photo-thermal chemical coupling on oxygen vacancy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127248.
- [15] PEH C K N, GAO M M, HO G W. Harvesting broadband absorption of the solar spectrum for enhanced photocatalytic H₂ generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38): 19360–19367.
- [16] ZHANG L, ZHANG X H, MO H F, et al. Synergistic modulation between non-thermal and thermal effects in photothermal catalysis based on modified In₂O₃[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(33): 39304–39318.
- [17] 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 TiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 392: 165–174.
- [18] FANG J, SUN F, KHERADMAND A, et al. Solar thermo-photo catalytic hydrogen production from water with non-metal carbon nitrides[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129277.
- [19] ZHANG S Y, ZHANG G X, WU S Z, et al. Fabrication of Co₃O₄@ZnIn₂S₄ for photocatalytic hydrogen evolution: insights into the synergistic mechanism of photothermal effect and hetero-junction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 1974–1982.
- [20] 李勇,高佳琦,杜超,等. Ni@C@TiO₂核壳双重异质结的构筑及光热催化分解水产氢[J]. *化工学报*, 2023, 74(6): 2458–2467.
- [21] LI YONG, GAO JIAQI, DU CHAO, et al. Construction of Ni@C@TiO₂ core-shell dual-heterojunctions for advanced photothermal catalytic hydrogen generation[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(6): 2458–2467.

- [20] DANG V H, NGUYEN T A, LE M V, et al. Photocatalytic hydrogen production from seawater splitting: current status, challenges, strategies and prospective applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149213.
- [21] YAO Y, GAO X Y, MENG X C. Recent advances on electrocatalytic and photocatalytic seawater splitting for hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(13): 9087–9100.
- [22] 马荣, 孙杰, 李东辉, 等. 基于 Cu/TiO₂/C-Wood 复合材料的聚光太阳能驱动自漂浮高效海水汽化催化分解制氢体系 [J]. *化工学报*, 2022, 73(4): 1695–1703.
MA RONG, SUN JIE, LI DONGHUI, et al. Self-floating high-efficient evaporative catalytic seawater hydrogen production system driven by concentrated solar energy based on Cu/TiO₂/C-Wood composite[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(4): 1695–1703.
- [23] LI W J, LI J H, DING L L, et al. Interfacial assembled hydrogel evaporator for highly efficient thermal management and photothermal coupled water splitting reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2411387.
- [24] WANG W, LI Y N, YU X, et al. Photothermal interface with high-adhesive superhydrophobicity to construct vapor splitting module for hydrogen evolution from seawater[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 346: 123743.
- [25] XIE B Q, WONG R J, TAN T H, et al. Synergistic ultraviolet and visible light photo-activation enables intensified low-temperature methanol synthesis over copper/zinc oxide/alumina[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1615.
- [26] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(4): 1547.
- [27] PLATERO F, LÓPEZ-MARTÍN A, CABALLERO A, et al. Mechanistic considerations on the H₂ production by methanol thermal-assisted photocatalytic reforming over Cu/TiO₂ catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(17): 3878–3888.
- [28] SUN Z X, FANG S Y, LIN Y, et al. Photo-assisted methanol steam reforming on solid solution of Cu-Zn-Ti oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121909.
- [29] YU X X, YANG L L, XUAN Y M, et al. Solar-driven low-temperature reforming of methanol into hydrogen *via* synergetic photo- and thermocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105953.
- [30] ZHAO L, TANG M R, WANG F G, et al. Efficient Cu/CeO₂ composites for hydrogen production from photothermal methanol steam reforming: the utility of synergism of photo and thermal catalysis[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125748.
- [31] LI L, OUYANG W J, ZHENG Z F, et al. Synergetic photocatalytic and thermocatalytic reforming of methanol for hydrogen production based on Pt@TiO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(5): 1258–1266.
- [32] LUO S Q, LIN H W, WANG Q, et al. Triggering water and methanol activation for solar-driven H₂ production: interplay of dual active sites over plasmonic ZnCu alloy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(31): 12145–12153.
- [33] LI D H, SUN J, MA R, et al. Efficient charge transfer channel over *in situ* photo-thermo-induced Cu-ZnO_x for H₂ production from methanol steam reforming[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 430: 115319.
- [34] LIU H M, MENG X G, DAO T D, et al. Conversion of carbon dioxide by methane reforming under visible-light irradiation: surface-plasmon-mediated nonpolar molecule activation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2015, 54(39): 11545–11549.
- [35] SONG H, MENG X G, DAO T D, et al. Light-enhanced carbon dioxide activation and conversion by effective plasmonic coupling effect of Pt and Au nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 408–416.
- [36] ZHANG Z Y, ZHANG T, WANG R K, et al. Photo-enhanced dry reforming of methane over Pt-Au/P25 composite catalyst by coupling plasmonic effect[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 829–842.
- [37] ZHANG Z Y, HUANG Z X, YU X Y, et al. Photo-thermal coupled single-atom catalysis boosting dry reforming of methane beyond thermodynamic limits over high equivalent flow[J]. *Nano Energy*, 2024, 123: 109401.
- [38] ZHANG Z Y, XIE T. *In situ* DRIFTS-based comprehensive reaction mechanism of photo-thermal synergetic catalysis for dry reforming of methane over Ru-CeO₂ catalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 863–872.
- [39] 王海啸. 光热协同二氧化碳裂解及反应器设计 [D]. 保定: 河北大学, 2024.
WANG Haixiao. Photo-thermal co-pyrolysis of carbon dioxide and design of reaction device[D]. Baoding: Hebei University, 2024.
- [40] LORBER K, ZAVAŠNIK J, SANCHO-PARRAMON J, et al. On the mechanism of visible-light accelerated methane dry reforming reaction over Ni/CeO_{2-x} catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120745.
- [41] LV C C, LOU P P, SHI C C, et al. Efficient hydrogen production *via* sunlight-driven thermal formic acid decomposition over a porous film of molybdenum carbide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39): 22481–22488.
- [42] CHANG J R, HAO T H, LV C C, et al. Solar heating catalytic formic acid dehydrogenation by graphene-porous foam-supported tungsten nitride nanoparticles[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(10): 2983–2989.
- [43] CHEN L N, VERMA P, HOU K P, et al. Reversible dehydrogenation and rehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane by single-site platinum catalyst[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1092.
- [44] 娄萍萍. 有机液体光热催化产氢材料的研究与应用 [D]. 保定: 河北大学, 2023.
LOU Pingping. Research and application of organic liquid photothermal catalytic hydrogen production materials[D]. Baoding: Hebei University, 2023.
- [45] ZHONG W L, WANG C, PENG S Q, et al. Investigation on the effect of temperature on photothermal glycerol reforming hydrogen production over Ag/TiO₂ nanoflake catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(37): 16507–16517.

- [46] LV Y, ZHAO B, LEI D Q, et al. CWO/SiO₂ spectral beam splitter coating for photothermal synergetic catalysis: design and development[J]. *Materials Today Sustainability*, 2024, 25: 100612.
- [47] PAN H, LI J L, WANG Y G, et al. Solar-driven biomass reforming for hydrogen generation: principles, advances, and challenges[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(29): 2402651.
- [48] YUAN D C, PENG Y H, MA L P, et al. Coke and sintering resistant nickel atomically doped with ceria nanosheets for highly efficient solar driven hydrogen production from bioethanol[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(5): 2044–2050.
- [49] ZHONG W L, WANG C, ZHAO H L, et al. Synergistic effect of photo-thermal catalytic glycerol reforming hydrogen production over 2D Au/TiO₂ nanoflakes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137063.
- [50] YUZAWA H, MORI T, ITOH H, et al. Reaction mechanism of ammonia decomposition to nitrogen and hydrogen over metal loaded titanium oxide photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(6): 4126–4136.
- [51] SU H, SUN J, LI D H, et al. Local hydrogen bonding environment induces the deprotonation of surface hydroxyl for continuing ammonia decomposition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(23): 16871–16882.
- [52] YUAN Y G, ZHOU L N, ROBATJAZI H, et al. Earth-abundant photocatalyst for H₂ generation from NH₃ with light-emitting diode illumination[J]. *Science*, 2022, 378(6622): 889–893.
- [53] LI Y G, GUAN Q Q, HUANG G Y, et al. Low temperature thermal and solar heating carbon-free hydrogen production from ammonia using nickel single atom catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(45): 2202459.
- [54] YUAN D C, XIE F, LI K L, et al. Atomic strategy to boost the solar heating ammonia decomposition of cobalt-based catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 155973.
- [55] WANG B Z, KONG H, WANG H S, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of mid/low-temperature ammonia decomposition in solar-driven hydrogen permeation membrane reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(49): 26874–26887.
- [56] XIA Q, LIN L R, LIN Z H, et al. Development of a Pd-Ag H₂-selective membrane microchannel reactor for efficient solar hydrogen production with ammonia[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 270: 116181.
- [57] CAMARGO J A, ALONSO A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment[J]. *Environment International*, 2006, 32(6): 831–849.
- [58] ROLLINSON A N, JONES J, DUPONT V, et al. Urea as a hydrogencarrier: a perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1216–1224.
- [59] ZHAO T Y, XING Z P, XIU Z Y, et al. Synergistic effect of surface plasmon resonance, Ti³⁺ and oxygen vacancy defects on Ag/MoS₂/TiO_{2-x} ternary heterojunctions with enhancing photothermal catalysis for low-temperature wastewater degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 117–124.
- [60] MA R, SU H, SUN J, et al. Concentrating photo-thermo-organized single-atom and 2D-raft Cu catalyst for full-spectrum solar harmonic conversion of aqueous urea and urine into hydrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121493.
- [61] LI M, SUN J X, CHEN G, et al. Construction photothermal/pyroelectric property of hollow FeS₂/Bi₂S₃ nanostructure with enhanced full spectrum photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120573.
- [62] SUN X H, CHEN Z Z, SHEN Y, et al. Efficient photothermal-assisted photocatalytic H₂ production using carbon dots-infused g-C₃N₄ nanoreactors synthesized via one-step template-free thermal polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 151041.
- [63] LI B W, DING Y, LI Q Y, et al. The photothermal effect enhance visible light-driven hydrogen evolution using urchin-like hollow RuO₂/TiO₂/Pt/C nanomaterial[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161722.
- [64] LI J H, HATAMI M, HUANG Y L, et al. Efficient photothermal catalytic hydrogen production via plasma-induced photothermal effect of Cu/TiO₂ nanoparticles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(16): 6336–6345.
- [65] MA R, SU H, SUN J, et al. Thermally-enhanced sono-photo-catalysis by defect and facet modulation of Pt-TiO₂ catalyst for high-efficient hydrogen evolution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 90: 106222.
- [66] LU J L, SHAN P N, SU N, et al. Boosted photothermal-assisted photocatalytic H₂ production by dual heat source-based S-scheme heterojunction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177226.
- [67] LI N, MA Y, MA J F, et al. Enhanced photothermal-assisted hydrogen production via a porous Carbon@MoS₂/ZnIn₂S₄ type II-S-scheme tandem heterostructure [J]. *Small*, 2024.
- [68] LU J L, SHI Y X, CHEN Z Z, et al. Photothermal effect of carbon dots for boosted photothermal-assisted photocatalytic water/seawater splitting into hydrogen[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139834.
- [69] SUN Z H, CHENG S W, JING X C, et al. Atomic dispersed co on NC@Cu core-shells for solar seawater splitting[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): e2406088.
- [70] LI Y Y, ZHOU H, CAI S H, et al. Electrolyte-assisted polarization leading to enhanced charge separation and solar-to-hydrogen conversion efficiency of seawater splitting[J]. *Nature Catalysis*, 2024, 7: 77–88.
- [71] YU X X, XUAN Y M, ZENG J, et al. Outdoor direct solar-driven massive photo-thermo-catalytic reforming of methanol into hydrogen at lower temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(25): 9219–9230.
- [72] LI D H, SUN J, MA R, et al. High-efficient solar-driven hydrogen production by full-spectrum synergistic photo-thermo-catalytic methanol steam reforming with *in situ* photoreduced Pt-CuO x catalyst[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 460–469.
- [73] LIN W T, LI J X, ZENGCAI Z Y, et al. Photothermal-driven reforming of methanol solution into hydrogen over ultra-stable Cr-MOF-embedded CuIn₂S₂ heterostructure[J]. *Fuel*, 2024, 357:

- 129990.
- [74] PAN F P, XIANG X M, DU Z C, et al. Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO₂ reforming of methane on Pt supported CeO₂ with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118189.
- [75] SHOJI S, PENG X B, YAMAGUCHI A, et al. Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 148–153.
- [76] WU S W, LI Y Z, ZHANG Q, et al. Formation of NiCo alloy nanoparticles on co doped Al₂O₃ leads to high fuel production rate, large light-to-fuel efficiency, and excellent durability for photothermocatalytic CO₂ reduction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(42): 2002602.
- [77] RAO Z Q, CAO Y H, HUANG Z A, et al. Insights into the nonthermal effects of light in dry reforming of methane to enhance the H₂/CO ratio near unity over Ni/Ga₂O₃[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(8): 4730–4738.
- [78] JI G R, WU S W, TIAN J. High fuel production rate and excellent durability for photothermocatalytic CO₂ reduction achieved via the surface plasma effect of NiCu alloy nanoparticles[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(8): 2500–2507.
- [79] ZHOU C Y, WU J C, LI Y Z, et al. Highly efficient UV-visible-infrared light-driven photothermocatalytic steam biomass reforming to H₂ on Ni nanoparticles loaded on mesoporous silica[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(7): 3041–3050.
- [80] ZHONG M Q, LI Y Z, WU J C, et al. Light promotion and different reaction pathways enhance photothermocatalytic syngas production for cellulose steam reforming over Ni/ θ -Al₂O₃[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2405453.
- [81] HU Y Q, WU J C, LI Y Z, et al. Key role of light in highly efficient photothermocatalytic steam cellulose reforming on Co/CeO₂-Al₁Mg₃O_{4.5}[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(16): 9681–9693.
- [82] WU J C, LI Y Z, ZHOU C Y, et al. Enhanced H₂O adsorption by Ca²⁺ doping substantially improves the catalytic performance for light-driven thermocatalytic steam cellulose reforming on Ni/Ca1/8-SiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123388.
- [83] XIA Q, MA K W, LIN Z H, et al. Efficient solar-driven ammonia decomposition using economical K-Co₃Mo₃N catalyst at low temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153658.
- [84] ZHOU L N, SWEARER D F, ZHANG C, et al. Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis[J]. *Science*, 2018, 362(6410): 69–72.