

文章编号: 1001-3555(2021)04-0375-15

光热协同效应在催化反应中的应用研究进展

秦宏宇^{1,2}, 柯义虎^{1,2*}, 李景云^{1,2}, 刘 海^{1,2}, 袁 红^{1,2}

(1. 北方民族大学 化学与化学工程学院, 宁夏 银川 750021;
2. 北方民族大学 国家民委化工技术基础重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要: 近几年,随着催化研究的逐渐深入,将两种或多种手段耦合,能够明显地改善催化性能,其中光热协同催化是当前新型催化技术研究的焦点.我们介绍了光热协同催化在能源合成领域的应用,尤其在光热催化 CO₂ 转化、污染物降解、制氢和费托合成等反应.研究表明,两者的有效结合可以超越单独热催化或光催化所能达到的效果,在某些反应中能够明显提高产物的收率,改善目标产物的选择性以及降低反应的温度.最后还展望了光热协同催化发展的前景,以及目前仍然面临反应机理尚不明确和合适催化剂的筛选等问题.

关键词: 光热催化; CO₂ 转化; 制氢; 光催化; 反应机理

中图分类号: O643.36+1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.04.008

随着工业化进程的不断推进,化石燃料消耗日趋增大,全球面临着环境退化和资源短缺的挑战逐渐凸显,人们认识到,社会需要在生产和消耗能源的方式上进行转变,最有效途径是寻找和开发可持续的绿色能源^[1-3].其中太阳能作为取之不尽的绿色环保能源,可以一定程度上代替化石燃料,具有满足世界能源需求和可持续发展的潜力^[4-5],利用可再生太阳能通过氧化和还原来激活化学反应的光催化是解决环境问题和能源枯竭最有效方法之一,这种光催化系统引起了科学界的极大兴趣^[6],已经应用于产氢^[7-8]、有机合成^[9]、CO₂ 还原^[10]和有机物降解^[11]等方面,并均取得了较为理想的效果.

光热催化利用太阳光的广泛吸收来刺激热化学过程和光化学过程的耦合,从而协同促进驱动催化反应.光热催化被解释为光催化反应的热加速和热催化反应的光增强的集成.在光催化反应的热加速中,太阳光谱的可见光部分和大部分红外光可能不适合激发空穴/电子,但是它们的热效应可用于光催化.在光催化热催化反应中,光辅助热催化的温度和压力通常低于热驱动的热催化反应^[12],并且两者的有效结合能够超过单一催化形式的效果,在能

源和环境领域具有重大的意义和价值.现阶段研究的焦点主要集中在对传统催化技术的改良和新型催化技术的开发上,对此国内外的学者进行了大量的相关研究,并已经实现在诸多领域的应用.

1 光热催化技术的应用

1.1 光热催化 CO₂ 转化

长期以来,传统化石燃料的燃烧导致 CO₂ 浓度急剧增加,2018 年全球 CO₂ 排放量达到 3.70 × 10¹⁰ t,是自然界吸收总量的 2 倍.大量的 CO₂ 排放可以加速温室效应,导致全球变暖和冰川融化,进而引起海平面上升,对人类生存环境造成严重威胁^[13],因此除了减少 CO₂ 的排放和开发新的可替代能源外,如何将 CO₂ 转化为清洁燃料已逐渐被认为是一种有前途的化学转化方法,可以同时减轻化石燃料的消耗和全球变暖问题.通过光催化将 CO₂ 还原为燃料是一种有价值的方法,但是此反应面临着高热量输入和低转换率的问题^[14].尽管 CO₂ 还原是光电子催化反应,反应温度对其影响较小,但温度升高可以通过增强热力学来改善反应程度,甚至表现出光热协同催化作用^[15],因此,近年来研究者们通过在

收稿日期: 2020-12-14; 修回日期: 2021-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金(201862001); 宁夏自然科学基金项目(2019AAC03115); 宁夏低品质资源高值化利用技术研发人才小高地(National Natural Science Foundation of China (grant numbers 21862001); Natural Science Foundation of Ningxia Province (grant numbers 2019AAC03115); Ningxia low-grade resource high value utilization and environmental chemical integration technology innovation team project, China).

作者简介: 秦宏宇(1994-),男,硕士研究生,研究方向为甘油催化氧化(QIN Hong-yu(1994-), male, Master Degree Candidate, research interest in catalytic oxidation of glycerol).

* 通讯联系人, E-mail: keyihu123@nmu.edu.cn.

还原反应中引入光热协同作用, 希望可以提高目标产物的收率和选择性.

逆水煤气变换(RWGS)反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)是典型的 CO_2 还原反应, 热驱动系统可促进高速率的 CO_2 加氢, 反应的缺点是需要较高的温度(250~627 °C)和压力, 但是引入光催化后, 在相对较低的温度下就能达到与高温相同转化率, 并且选择性进一步提高. Zhang 等^[15]使用自制的聚光太阳反应器系统, 用 Fe_2O_3 薄膜实现了 H_2O 对 CO_2 的高光热还原. 结果显示产物总转化率比自然光照和室温下的转化率高约 700 倍, 结合表征分析发现, 在高强度光照射和高温条件下, Fe_2O_3 薄膜可以部分还原形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 异质结, 在高光热条件以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Z-方案系统的共同作用下, 极大地提

高了 CO_2 的还原效率. Lu 等^[16]基于具有 CeO_2 纳米棒负载 Au 纳米颗粒的方案, 构建了一种适用于光热过程的稳定催化剂, 该催化剂作为 CO_2 吸附和活化的最佳载体, 合成后的 Au/CeO_2 催化剂在光热过程中的活性高于热过程中的活性, 同时可实现近 100% 的 CO 选择性, 如图 1 所示. 结合分析表征发现, 光热过程中的高转化率不应仅归因于热效应, Au 对光热过程中高 CO_2 转化率的决定性作用, Au 纳米颗粒因等离子体共振的独特能力使其能够吸收光能并产生热电子, 这些电子可能转移到吸附的 H_2 分子中并引起解离. 因此, 光照射有助于克服 H_2 离解步骤中的能量垒, 并有利于随后将 CO_2 加氢成 CO.

Zhao 等^[17]通过浸渍法制得 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,

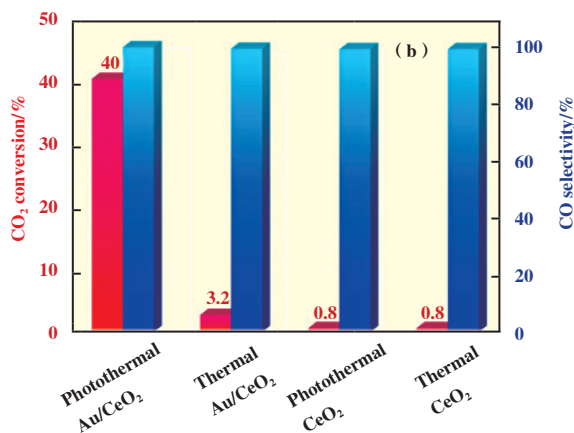
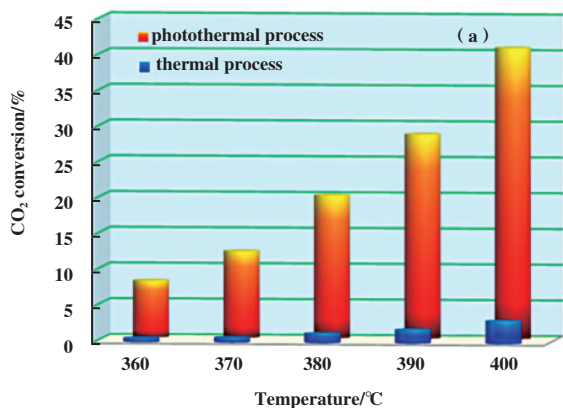


图1 (a) Au/CeO_2 催化剂光热和热过程催化转化 CO_2 ;

(b) 不同条件下 Au/CeO_2 和 CeO_2 催化剂在 400 °C 时 CO_2 转化率和 CO 选择性^[16]

Fig.1 (a) CO_2 conversion on Au/CeO_2 in photothermal or thermal process;

(b) CO_2 conversion & CO selectivity on Au/CeO_2 or CeO_2 catalysts at 400 °C under different conditions^[16]

并用于光热协同催化 CO_2 加氢反应. 从图 2 中可以

看出, 在催化加氢的反应中, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现

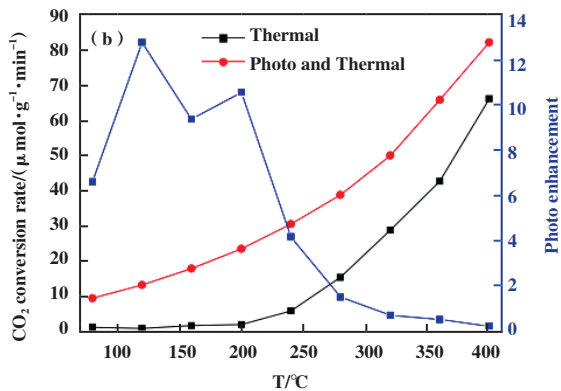
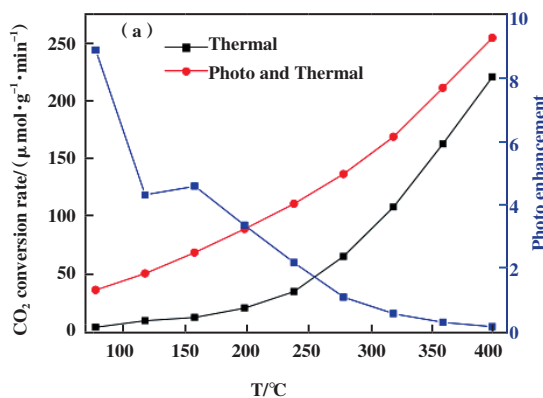


图2 CO_2 在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上进行光热加氢时的转化率(a)和 CO 产生速率(b)^[17]

Fig.2 CO_2 (a) conversion and CO production rates (b) in photothermal CO_2 hydrogenation on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[17]

出光热协同效应,光辐射显著促进了CO₂转化和CO产生速率,在120 °C、光照条件下,CO₂转化率约为50 μmol·g⁻¹·min⁻¹,远高于黑暗条件下的10 μmol·g⁻¹·min⁻¹.后续通过原位漫反射红外光谱(operando DRIFTS)和密度泛函理论计算(DFT)对光照因素在该催化反应过程的作用机制进行了进一步深入研究,表明CO气体分子从Pt纳米颗粒上的脱附过程是该反应的重要步骤,反应过程中CO分子从Pt表面脱附有利于反应活性位点Pt的充分暴露,光照条件下,可以引起明显的CO分子吸附位点的转移,从而促进CO₂加氢反应的进行.

Jia等^[18]以Nb₂O₅纳米棒负载0.5%(质量分数)Pd纳米颗粒为催化剂,在可见光和近红外光照射下驱动RWGS反应,CO₂和H₂比例为1:1时,催化速率大约是传统热催化(无光照)条件下的5倍,这表明在Pd@Nb₂O₅催化剂上的光可以有效地驱动RWGS反应.分析发现,在光照下吸收的光子最终热化并产生热量,导致Pd@Nb₂O₅催化剂中的局部高温,加速了RWGS反应.Ghuman等^[19]通过热处理In(OH)₃纳米晶体,合成了In₂O_{3-x}(OH)_y催化剂,在一定温度和光照下催化RWGS反应,相较于无光照情况(165 °C才可观察微量CO生成),150 °C即可表现出较高的催化活性,CO₂转化率可达15.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹,190 °C时增加到153 μmol·g⁻¹·h⁻¹.随后,Hoch等^[20]通过把In₂O_{3-x}(OH)_y涂覆在SiNW得到In₂O_{3-x}(OH)_y/SiNW膜,同样用于催化RWGS反应.结果显示对于均匀涂层的In₂O_{3-x}(OH)_y/SiNW膜,高光强度氙灯照射下很容易达到150 °C,并且催化活性可达22.0 μmol·g⁻¹·h⁻¹.诸多研究都为光热CO₂加氢反应机理提供见解,并对其它多相反应的高效光热催化剂的设计提供有益的指导.这些研究将有助于高效光热催化剂的设计、合成和优化,利用全太阳光谱将气相CO₂转化为有价值的化学品和燃料.

在光热催化的条件下,烃类产物的转化率和选择性都大大提高.Xu等^[21]以葡萄糖辅助溶剂热方法,制备出具有强界面相互作用的TiO₂-G复合材料,结果表明石墨烯的引入对TiO₂的表面积和CO₂吸收能力影响不显著,但极大地改善了光催化剂的电荷载流子分离和表面温度,使CH₄的生产速率高达26.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹,高于纯TiO₂的5.1倍.表征分析发现TiO₂-G复合材料具有更好的光热效应,光诱导的局部光热效应将增强气体分子和

电荷载流子的移动,从而促进它们在石墨烯表面上的反应,从而生成CH₄.Wang等^[22]使用热氢气处理过的*m*-WO₃,在光和热条件下进行了CO₂还原实验,仅考虑CH₄作为主要产物,只有可见光照射的情况下生成微量CH₄,但在光热耦合条件下表现出较高的催化CO₂还原性能(25.77 μmol·g⁻¹·h⁻¹).此外,CH₄的额外收率增加约20%,推测这可能是光和热的结合产生了独特的协同光/热催化作用所致.Meng等^[23]制备了一系列Ⅷ族金属(Ru、Rh、Ni、Co、Pd、Pt、Ir和Fe)负载型纳米催化剂,并用于CO₂与H₂转化为CH₄的反应,结果显示通过光热活化实现的CO₂反应速率比单一光催化方法高出大约6个数量级,且CH₄的选择性均达到99%以上.Chen等^[24]以MOFs为模板制备了分散良好的Co/Al₂O₃纳米颗粒催化剂,用于光热催化CO₂制备CH₄,结果显示,引入适量Co可以显著提高CO₂转化率和CH₄选择性,产率高达6036 μmol·g⁻¹·h⁻¹,CH₄选择性为97.7%.CO₂甲烷化为典型的放热反应,反应温度对催化过程有很大影响,提高温度有助于提高反应物的流动性,从而促进反应的进行.在整个催化过程中,催化剂对整个太阳光谱都表现出强的吸收,反应温度迅速升高.因此可以看出,光热协同催化在CO₂催化转化为CH₄体系中得到了较单一技术优越的催化性能和选择性.

甲醇同样是CO₂转化生成的重要有机化合物,它可以作为液体燃料,但反应本身却同样受到热力学和操作条件的限制.除了热激发之外,还可以通过光激发具有光子响应的半导体或金属来产生热电子,这使得光催化CO₂还原能够在温和的条件下发生.虽然升高的温度有利于CO₂活化,但由于反应的放热性质以及在较高温度下存在竞争性的反向水煤气转换(RWGS)反应会对甲醇的生产产生不利影响.对此,Xie等^[25]研究了电子激发对铜/氧化锌/氧化铝(CZA)催化剂上光热催化对CO₂加氢生产甲醇的影响.结果显示,在紫外可见辐射(350~800 nm)下,甲醇的产量提高了30%.同时,光热催化系统与单独的热催化系统相比,可以在低50 °C的情况下达到同样的甲醇生产能力.到目前为止,虽然已经对CO₂加氢制甲醇进行了广泛而深入的研究,但高压条件是工业上需要克服的一个重要障碍.He等^[26]受之前的研究结果启发,制备了CoO/Co/TiO₂Z方案型复合催化剂,在标准大气压下就可以实现反应,光热催化条件下获得的甲醇量比

热条件高得多,而且光和热条件的结合可以明显提高二氧化碳加氢制甲醇的活性. Wu 等^[27]使用 Pd/ZnO 作为模型催化剂,将光辐射引入到传统的 CO₂ 加氢制甲醇的催化过程中,旨在促进低压条件下的 CO₂ 转化和甲醇生产,发现压力低至 1.2 MPa 时,光的引入仍可显著提高了 CO₂ 转化率和甲醇产量.除了 C1 产物甲醇外,作为 C2 产物之一的乙醇也受到人们的关注,但 CO₂ 具有非常稳定的性质,有效破坏碳氧键以促进碳碳偶联的方法仍然具有挑战性,因此,促进碳碳偶联,提高 C2 产品收率和产品选择性的催化剂亟待开发. Li 等^[28]采用 AuCu NPs 改性的超薄多孔 g-C₃N₄ 纳米片用于 CO₂ 光热催化还原为乙醇,120 °C 时乙醇的产率和选择性分别为 0.89 mmol · g⁻¹ · h⁻¹ 和 93.1%,分别是单一光催化的 4.2 倍和单一热催化的 7.6 倍.这表明合适的催化体系下光热协同作用可以大大提高 CO₂ 转化为乙醇的活性,且过程中的碳碳耦合不受甲醇生产的影响.

此外,催化剂本身对光和热的吸收具有差异性,使得催化剂与周围环境之间存在较大的温度梯度,从而导致催化活性和选择性具有明显差异. Cai 等^[29]将工业催化剂 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 分别负载于硅片、铜板和玻璃载玻片上,探究了光热催化 CO₂ 的性能和过程中的温度变化,结果显示,玻璃载玻片上 CO₂ 的转化率是硅片和铜板的 1.3 倍和 1.5 倍.通过红外相机对不同催化剂薄膜的表面温度进行监测发现,玻璃片的平均温度为 113.7 °C,远高于硅片上的 50 °C 和铜片上的 46 °C.所以,光热催化剂中载体的光热转化能力以及催化剂和载体之间的热传递十分重要,也为高效太阳能光化学能转换的反应器设计提供了新的思路.

1.2 光热催化污染物降解

生物质燃料和化石燃料的燃烧导致空气中氮氧化物(NO_x)的含量增加,对环境和人类的健康造成了严重威胁^[30].使用催化剂进行氮氧化物的选择性催化还原(SCR)已被公认为是最有效的处理方法之一.在过去的几十年中,还原反应所使用的催化剂得到快速发展,但这些催化剂只有在特定的高温范围才能显示出高转化率^[31-32],因此近些年人们开始寻找在相对低的温度下实现反应的催化剂和方法.光催化氧化 NO 可以在低温下进行,且不引入有毒氨,成本低廉,具有良好的工业应用前景,但收率和选择性都比较低,同样限制了其广泛的应用,因此,开发光热协同氧化 NO 受到越来越多的关注.

Chen 等^[32]通过室温沉淀法直接合成不同摩尔比的 MnO_x/g-C₃N₄ 催化剂,结果显示,在光热条件下其对 NO 的降解表现出极佳的性能,通过表征发现在催化剂表面含有不同价态的 MnO_x.在 60 °C 下,通过原位红外光谱研究了紫外-可见光诱导的 MnO_x 热催化 NO 以及 MnO_x/g-C₃N₄ 光热协同催化 NO 的机理,结果表明光照对 MnO_x 热催化 NO 的过程几乎没有影响,但对 MnO_x/g-C₃N₄ 光热协同催化 NO 产生积极作用并且形成重要的催化循环机制(如图 3 所示).具体过程是光生电子(e⁻)转移到 MnO_x 上参与光热协同的还原循环(Mn⁴⁺ → Mn³⁺ → Mn²⁺),且低价 Mn 离子易给出电子(e⁻)与光生空穴(h⁺)相结合而诱导逆向的循环(Mn²⁺ → Mn³⁺ → Mn⁴⁺),使活性氧空位再生.通过 MnO_x (Mn⁴⁺/Mn³⁺/Mn²⁺) 变价而产生的活性氧(O⁻)可将中间产物(NOH 和 N₂O₂⁻)氧化为终产物(NO₂⁻ 和 NO₃⁻).

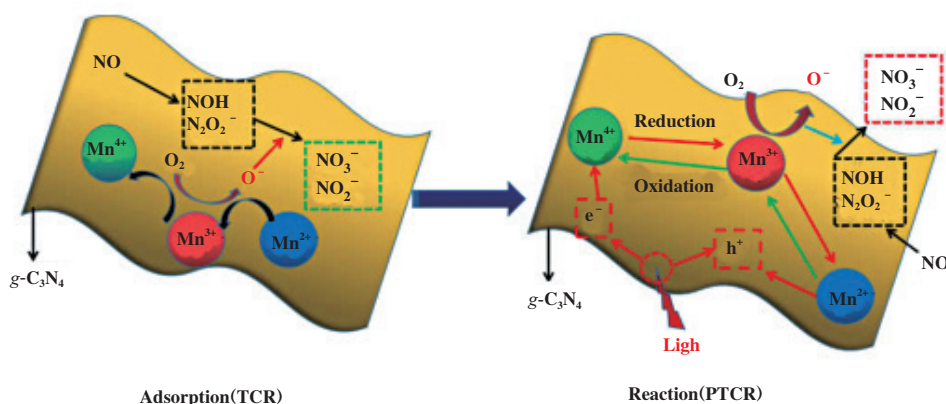


图 3 60 °C 下,无光条件下 NO 的吸附和有光条件下 NO 的氧化机理^[32]

Fig.3 Mechanism of NO adsorption without light and NO oxidation with light at 60 °C^[32]

Hu 等^[33]首次选择 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 作为光热剂, 以提高太阳能近红外光催化氧化 NO 的利用率, 并试图利用这一能量来提高 NO 的转化率. 以 P25 作为碱性光催化剂代表, 制备了不同比例的 $\text{P25}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 复合催化剂. 结果显示, 在整个反应过程中 $\text{P25}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 催化剂表面的最高温度达到了 $59.7\text{ }^\circ\text{C}$, 并且在一段时间内反应温度和催化性能保持不变, 其中比例为 3 : 1 的 $\text{P25}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 表现出最佳的催化性能, NO 转化率达 30%, 相比于纯 P25 活性提高了 38.9%. Bai 等^[34]以氧化石墨烯为模板, 在 PVA 的辅助下合成了 W 掺杂的 Fe_2O_3 纳米片型催化剂. 结果显示, $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米薄片显示出较低的 NO 转化起始温度, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时的脱氮 (88%) 效率比大块 $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (3.1%) 高 28.3 倍. 但对于 $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片来说, 其对太阳光的吸收并不理想, 热损失也较为严重. 为此他们设计了一个由氮化铝薄膜和真空层组成的光热系统, 充分吸收阳光, 减少热能耗散. 太阳光通过 AlN_x 薄膜而不是 $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片吸收, 保证了完全的太阳光吸收以及低热能辐射. 在一个标准太阳能的照射下, $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片在 AlN_x 薄膜辅助下的温度为 $276\text{ }^\circ\text{C}$, 而纯 $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的温度仅为 $79\text{ }^\circ\text{C}$. 同时, 在 12 h 的一次太阳照射期间, 配备有 AlN_x 膜的 $\text{W}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的 N_2 选择性高于 96%. 结果表明, 光热催化体系可以实现高效的无二次能量输入的氮氧化物的选择性催化还原, 该设计充分显示了工业化光热催化氮氧化物选择性催化还原的巨大潜力.

双酚 A 是一种重要的有机化学品, 在生产聚碳酸酯塑料、环氧树脂、阻燃剂和包装食品时用作中间体和原料^[35]. 到目前为止, 在空气、水、土壤和食物等自然环境中, 以及在人体组织和体液中都检测到了双酚 A 的微量存在. 双酚 A 可能通过生产双酚 A 或含双酚 A 产品的工业废水排放污染地表水, 致使其广泛分布于河流、湖泊、地下水和其他天然水体中^[36]. 双酚 A 会破坏内分泌系统的正常功能, 对生物体的生殖健康造成不利的影 响. 光催化被认为是解决与水处理有关环境问题的一个有前途的选择. 具有强光催化能力的可见光响应光催化材料可以有效地利用阳光并为改善水质提供高修复效率, 其中基于银、银的氧化物和他们的复合物在可见光照射下对有机污染物的降解具有优异的光催化性能, 而光热效应被证实是进一步提高其光催化活性有效途径之一.

2014 年, Xiu 等^[37]通过水热光还原策略制备了 3D 分层 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 磁性微球复合材料, 在室温下模拟阳光照射, 以 Aatrex 和 BPA 的液相光降解速率来评价其催化性能, 结果显示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 催化剂对 Aatrex 和 BPA ($\text{pH}=3$) 降解速率分别达到了 98.9% 和 99.2%, 比原始 Bi_2MoO_6 高 2.3 倍和 3.8 倍. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 所表现出的优异的降解性能主要可以归因于以下两个因素, 首先, 所制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 磁性微球具有明显的 3D 分层结构, 这种分层结构能够克服传统催化剂的光利用率低造成的催化性能低的缺点; 同时, Fe_3O_4 的宽光谱响应和添加的 Ag 产生的表面等离子体共振效应, 增强了光的吸收并促进了光热响应的增强, 光照射样品后对应的温度变化显示出其光热效应的变化, 使得最终样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的表面温度比纯 Bi_2MoO_6 的表面温度有很大提高. 以上原因均会降低光生电子-空穴的复合速率, 延长光生载流子的寿命, 从而有利于光热催化性能的提高. 以同样的思路, Zhao 等^[38]通过简便的两步水热法、光沉积法和原位固态还原法, 最终合成了 $\text{Ag}/\text{MoS}_2/\text{TiO}_{2-x}$ 催化剂, 同样以有机污染物 BPA 的降解作为指标, 实验结果显示, $\text{Ag}/\text{MoS}_2/\text{TiO}_{2-x}$ 三元异质结显示出比 TiO_2 , $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 更高的光热性能和光催化活性, BPA 的降解速率高达 96.7%. 同样的, Wang 等^[39]通过油浴、光还原和水热法制备了新型球状花状 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Ag}/\text{CdS}$ 串联异质结光催化剂. 独特的三维分级球花状 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 纳米片可以提供大量的表面活性位点, 有利于与有机污染物充分接触. 在制备的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Ag}/\text{CdS}$ 三元异质结体系中, CdS 量子点的引入显著提高了可见光的吸收, 甚至将吸收范围扩展到近红外区. 经过 120 s 的辐照后, 最终样品的表面温度与纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Ag}$ 相比显著升高, 中心温度可达到 $70.8\text{ }^\circ\text{C}$, 这为在可见光照射下, 光催化-光热效应降解污染物提供了基础. 实验选用双酚 A 模拟有机污染物, 在可见光 ($\lambda > 420\text{ nm}$) 下测试了光催化降解性能, 三元复合材料具有最高的降解速率, 比纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 高 8.5 倍. 通过在有效光催化剂的基础上引入具有光热效应的物质, 构建多元复合催化剂, 能够大大提高污染物的光降解速率.

此外, 硝基苯酚及其衍生物具有高的毒性和结构稳定性, 同样是工业废水中最难降解的污染物之一. 美国环境保护局 (USEPA) 将硝基苯酚列为 114 种最主要的有机污染物^[40]. 而通过还原 4-硝基苯

酚(4-NP)获得的4-氨基苯酚(4-AP),是制药、照相和塑料工业的重要反应性中间体。所以研究者们一直在探索使用合适的催化剂,在温和污染少的条件下实现硝基苯酚的还原。Gu等^[41]通过有机组分和金属前体的协同作用,按比例合成强耦合的Ag/TiO₂异质结,在光热协同作用下催化4-NP还原为4-AP,低温下(15℃)在光照射下的反应速率大约是在无光照下的3倍,甚至比在无光照下(25℃)还高。表征分析发现Ag/TiO₂是一种有效的还原4-NP的催化剂,光辐射能够促进4-NP的转化是因为Ag的局部表面等离子共振效应,产生了热的e⁻和h⁺颗粒,以及在光照下颗粒周围的局部加热,从而促进了4-NP的还原。Wu等^[42]同样以Ag作为活性中心,采用简单的两步法策略制备了Ag@GQD(石墨烯量子点)复合催化剂。在相同的底物浓度和催化剂条件下,光照反应的速率明显高于黑暗的环境中。在可见光照射下,发现Ag@GQD由于催化剂表面形成热点,可通过Ag NP的光热效应有效地提高还原速率。

然而,对于广泛的工业应用来说,金属光催化剂具有包括高成本、潜在的毒性、易聚集等缺点,为此开发基于无金属材料的光热催化剂受到越来越多的关注。到目前为止,已经开发了多种包含金属和无金属材料的纳米光热催化剂,可以在不同的光照射下将4-NP分子还原为4-AP分子。Liu等^[43]通过简单的溶剂热处理合成了水可分散的N-GQDs碳催化剂,考察了其在近红外光下无金属催化性能。在相同的辐射条件下,加入0.3 mg催化剂的溶液温度升高了近33℃,而作为对比的纯水溶液温度仅升高了0.3℃,通过后续计算得知,N-GQDs的光热转化效率高达33.5%。对于4-NP的还原反应,在没有催化剂的情况下,即使加入过量的还原剂硼氢化钠,4-硝基苯酚的还原也不会环境温度下发生。而对于同一反应混合物进行红外辐射时,4-NP的降解速率在8 min内达到了100%。作者指出,N-GQDs表现出高催化活性的原因之一是在近红外辐射下可以有效地将光转化为热,这可以明显提高反应体系的局部温度。同时,局部温度的升高会加速近红外辐射下光激发N-GQDs产生电子的转移速率,从而导致4-NP的反应速率更快。这类碳催化剂所展现出的光热效应增强的光催化活性,为非金属介导的均相催化在能源和环境中的应用提供了新的机遇。

另外,甲苯同样是挥发有机污染化合物之一。甲苯衍生的一系列中间体,广泛用于生产精细化学品,如染料、药物、杀虫剂、炸药、助剂和香料,也用于合成材料工业。在这些合成材料的应用和后期阶段,甲苯不可避免地会释放到大气中,对环境和人类的健康造成影响。相比较于传统的催化燃烧,通过光催化和热催化结合可以在低的温度下降解挥发性有机化合物,并且光催化活性得到进一步增强。Tang等^[44]将钙钛矿光催化剂和直接Z方案的不均匀性结合在一起,把Ce掺杂到具有良好光热协同作用的LaMnO₃催化剂中,制备了一系列La_{1-x}-Ce_xMnO₃催化剂,225℃时,La_{0.75}Ce_{0.25}MnO₃催化剂表现出最佳的催化性能,气态甲苯的转化率超过90%,二氧化碳产率也达到100%,同时,催化剂活性的温度范围显著降低。高催化活性的原因是催化剂在整个太阳光区的强吸收,以及太阳能向热能的有效转化,这导致温度显著升高,超过热催化反应的临界温度。Yu等^[45]通过H₂O₂选择性还原KMnO₄合成了Mn₂O₃,并与Pt纳米粒子结合制备了用于光驱动光热催化甲苯氧化的Pt/Mn₂O₃催化剂。UV-Vis-NIR漫反射光谱显示,Pt/Mn₂O₃在200~2500 nm范围内表现出强的光吸收,说明样品具有良好的光利用能力。特别是在红外区,强吸收导致样品具有优异的光热转换能力,这种光-热转换的能量供应可能会驱动降解的热催化反应。在相同温度时,光照下的甲苯转化率和CO₂产率明显高于在黑暗中直接加热,这表明高的降解速率不仅来自光-热转化的热效应,还来自光活化的光效应。同时,在相同的温度下,全光谱照射下甲苯的转化率高于红外,表明热量不是催化甲苯降解的唯一因素。综上,作者认为全光谱光驱动甲苯降解实际上可视为紫外-可见光促进红外驱动的热催化。

1.3 光热催化制氢气

氢(H₂)能源是保护友好的绿色燃料,而光催化产氢被认为是最环保和节能的方法。所以越来越多的科学家密切关注研究H₂的转化,但单一光催化面临低的产氢效率和太阳能转化率的问题,所以人们开始尝试使用光热或光电等方式来提高太阳能的利用率。

自光催化技术被应用以来,寻找合适的光催化剂一直是人们关注的重点。藤岛和本田^[46]首先报道了TiO₂电极上光催化分解水,自此TiO₂上的多相光催化一直是催化研究的主题。TiO₂

由于其化学性质稳定, 寿命长, 无毒, 低成本且对可见光良好的透明性而被广泛地应用^[47], 但是, 由于宽带隙(3.2 eV)的存在, TiO_2 仅在紫外光照射下被激活^[48], 而占太阳光 48% 的可见光和 44% 的红外光的利用率较低, 另外, TiO_2 中的光生电子和空穴易发生快速重组, 这会大大降低催化反应的效率, 限制了其在光催化领域的应用^[49]. 为了抑制电子空穴的重组, Pt 被广泛用作光催化生产 H_2 的助催化剂, 因为它在苛刻的操作条件下也具有很高的活性和稳定性. 早在 1998 年, Kennedy 等^[50] 就已经研究了反应条件对于 Pt/ TiO_2 上乙醇氧化的影响. 结果发现, Pt/ TiO_2 催化剂表现出明显的光热协同效应, 作者将此协同效应归因于 Pt 位点发生的热反应和 TiO_2 位点发生的光反应的耦合作用, 后来, 越来越多的人开始关注于 Pt/ TiO_2 催化剂上热作用的影响, 以及由此产生的光热协同效应. Liu 等^[51] 通过制得的光催化剂 Pt/ TiO_2 在 UV-Vis, UV-Vis-IR 和 IR 的条件下催化水-甲醇溶液产氢, 探究红外光的光热效应对溶液产氢速率的影响. 结果显示, 在水-甲醇溶液中, 在 UV-Vis-IR 全光谱照射后, 催化产氢达到 $27.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 是相同时间内 UV-Vis 光照射下的 2 倍. 然而, 在红外光照射下, 没有氢气产生, 所以红外光不能激发 Pt/ TiO_2 . 而 Song 等^[52] 使用同样的催化剂研究了 4 种典型的有机牺牲试剂, 即甲醇 (MeOH)、三乙醇胺 (TEOA)、甲酸 (HCOOH) 和葡萄糖在 Pt/ TiO_2 光催化剂上的光热制氢. 结果甲酸表现出了最佳的活性, 在光热催化反应时, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的氢产率比在光或热单一条件下高约 8.1 倍和 4.2 倍, 结果表明, Pt/ TiO_2 纳米颗粒可以有效地耦合光能和热能, 从而更有效地驱动氢的产生. 通常, 金属纳米粒子的光热效应是通过将光子能量转换为热能或将光和热效应耦合来产生的, Pt/ TiO_2 对产氢所表现出的优越性能主要有以下几个方面: (1) 由光热效应引起的产氢增加部分归因于非等离子体 Pt 金属纳米颗粒的存在, 这种金属纳米粒子可以有效地利用光能和热能, 从而进行出色的光热制氢. (2) 在光热条件下的优异催化性能也应归因于 TiO_2 纳米颗粒的存在, TiO_2 的光生电子被认为转移到 Pt 上, 对于光热制氢的高活性至关重要. (3) 有效的光热性能也可能与中间体在催化剂表面迁移速率有关, 存在热能时中间体的迁移要比不存在热能时更快.

除了 Pt 以外的其他贵金属同样能够起到光热

耦合作用. Liu 等^[53] 将 Ag 纳米环 (NRs) 组装到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线 (NWs) 上, 制备一种新型的等离子体耦合异质结构薄膜, 并使其在掺杂 F 的 SnO_2 玻璃表面生长. 紫外-可见-近红外吸收光谱显示, 与纯 Ag 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 薄膜相比, AgNRs 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ NWs 在其异质结构膜中表现出强的等离激元耦合效应, 模拟太阳光照射的情况下催化 NH_3BH_3 水解产生氢气 (图 4). 结果显示将 Ag 纳米结构组装到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ NWs 膜上之后, 所获得的 Ag/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 异质结构膜的催化活性显著增强, H_2 析出速率 ($0.18 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) 超过纯 Ag 纳米结构膜或 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ NWs 膜 ($0.02 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) 几乎一个数量级. 在反应溶液中引入 Ag/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 异质结构薄膜后, 仅照射 5 min, 反应温度可达 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 该催化温度分别比由纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ NWs ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) 和 Ag NRs 膜 ($28 \text{ }^\circ\text{C}$) 获得的相应值高 1.22 和 1.96 倍. 在表面等离子体共振耦合激发下的局部温度可以克服水解反应中的小能量障碍, 从而加速 H_2 释放.

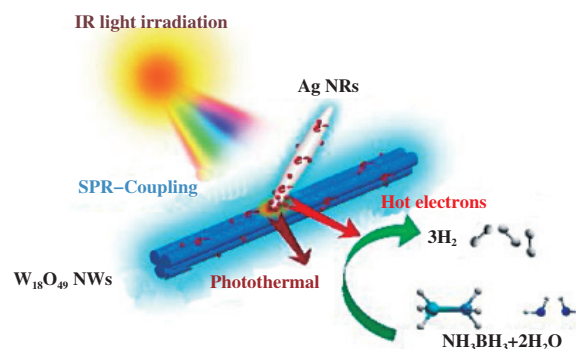


图4 氨硼烷的光/热催化在 Ag/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 异质结构上产生 H_2 的示意图^[53]

Fig.4 Schematic diagram of the photo/thermal catalysis of ammonia borane for H_2 evolution over the Ag/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ heterostructure

除了贵金属之外, 同样具有明显整合光热作用的非贵金属因为其低的成本同样得到了广泛的应用. Song 等^[54] 设计了颗粒尺寸小于 10 nm 的 Cu 负载的 Cu/ TiO_2 棒状纳米复合材料, 系统研究了可见-近红外光下等离子体诱导的光热效应的作用. 紫外可见光谱显示, Cu 的整合并没有改变 TiO_2 在紫外光区的吸收, 但却扩展了可见光和近红外光的吸收区间, 使太阳能的全光谱利用成为可能. 在全光谱下, Cu/ TiO_2 的产氢速率几乎是紫外-可见光下的 2 倍. 在红外热像仪下, Cu/ TiO_2 与 TiO_2 的表面温差

可达到 12.5 °C, 证明了 Cu 的光热效应. Cu 纳米粒子在近红外光照射下产生的 LSPR 效应可以引发光热效应, 从而提高 TiO₂-Cu 界面的温度, 进而提高反应体系的温度, 加速了电子的转移速率, 降低载流子复合的几率, 且 Cu 的光热效应随着近红外功率的增强而增强, 产氢性能也随之增强. 另一方面, 由光热效应所引起的局部温度的升高能够降低光催化反应的表观活化能, 提高了反应速率. He 等^[55]采用简便的一步水热法制备石墨烯修饰的 WO₃/TiO₂/rGO (WTG) S 型异质结光催化剂. 在 Xe 光灯照射下, WTG 复合材料上 H₂ 的析出速率提高到 245.8 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, 大约是 WT (WO₃/TiO₂) 的 2.3 倍, 分析发现利用石墨烯的强光吸收能力和导热性的特点, 可以把石墨烯作为光催化分解水产氢有效的共催化剂, 同时也说明了光热效应在光催化产氢中所起到的积极作用.

为了整合光热和催化的双重功能, 核-壳异质结构应该是一个合理的模型^[56]. Sun 等^[57]采用氢化法制备的核壳 TiO₂ 纳米粒子, 该纳米粒子在近红外区具有很强的光吸收和显著的光热转换能力以及稳定性, 其光热转换效率高达 55.2%, 是完全氢化非晶 TiO₂ 的 204%, 在生物和化工方面已经实现了应用. Nikitenko 等^[58]同样在不存在任何贵金属的情况下以简单且环保的方法合成 Ti@TiO₂ 核壳纳米粒子. 在 MeOH-H₂O 溶液中, Vis/NIR 光和热的共同作用下, Ti@TiO₂ 纳米颗粒在 H₂ 的形成中表现出最强的催化活性. 与原始 TiO₂ 相比, Ti@TiO₂ 纳米颗粒将光响应从 UV 扩展到 NIR 光区域, 其作为光催化剂产生 H₂ 的热效应是由中间体的迁移决定的, 而不是由吸附在催化剂表面的反应物分子的振动激发决定的, 而光催化作用最可能是由于 Ti 核的电子激发通过带间电子跃迁引起的. Gao 等^[59]采用 SiO₂/Ag@TiO₂ 核-壳结构进行光热催化研究, 以模拟海水的产氢探究其催化性能. 结果显示, 相比于 SiO₂ 和 SiO₂@TiO₂, SiO₂/Ag@TiO₂ 显示出了更强的催化性能, 并在真实的海水中达到了相似的效果. 提出的光热效应机理是: TiO₂ 多孔壳能够吸收太阳光谱的紫外线部分, 而 SiO₂/Ag 吸收可见光和近红外光, SiO₂ 介质中的银金属颗粒会散射传播的光, 以提高光吸收能力. 故 SiO₂/Ag@TiO₂ 核-壳结构方案能够实现光催化氢产生的广谱利用, 其中高能光子用于光催化电子-空穴对的产生, 而低能光子用于有利的光热效应. 这些模型充分地展示了在自然阳

光下可持续光热驱动海水催化的可行性, 同时实现了在无额外资金投入和二次能源输入的情况下提高能源的利用率和氢气的产生速率.

此外, 石墨氮化碳(*g*-C₃N₄) 是一种具有合适带隙能量的半导体光催化剂, 但是, 由于其表面氧化还原反应产生的光生电荷的快速复合, 它们在光催化制氢中的活性通常不令人满意, 为此, 通常与助催化材料(通常以贵金属纳米颗粒的形式)结合, 或通过构建核-壳结构等方式以促进表面质量和能量的转移和交换来提高催化性能. Lu 等^[60]以一种简单的方法合成了富含硫空位的 NiS 和石墨氮化碳(*g*-C₃N₄) 组成的 NiS@*g*-C₃N₄ 复合光催化剂. 该催化剂在近红外区域表现出强烈的吸收, 说明了其良好的光热效应. 模拟太阳光照射下, NiS@*g*-C₃N₄ 具有良好的光催化 H₂ 生成速率, 为 31.3 mmol · g⁻¹ · h⁻¹, 并且经历 5 次循环试验 H₂ 的生成速率保持恒定, 研究显示, S 空位与光热效应之间的协同作用在提高 H₂ 的生产性能中起着重要作用. 此外他们还制作了一系列其他基于 *g*-C₃N₄ 的光催化剂, 与 NiS@*g*-C₃N₄ 的 H₂ 生产速率比较如表 1 所示. Guo 等^[61]通过种子介导法合成了核壳结构的铜镍纳米片, 然后通过水处理将这些纳米片紧密附着在 *g*-C₃N₄ 光催化剂的表面, 形成 Cu@Ni/*g*-C₃N₄ 复合催化剂. 此复合催化剂固有带隙激发了长波太阳能的充分利用, 能够显著诱导光热转化, 有利于光催化过程. Cu@Ni/*g*-C₃N₄ 显示出最高催化活性, H₂ 产率达到 55 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, 分别是 Cu/*g*-C₃N₄ 和 *g*-C₃N₄ 的 5 倍和 110 倍, 表征发现光热效应在催化活性中起主导作用, 同时 Ni 助催化剂表面的光热效应可以增加反应表面的能量和质量转移和交换, 最终导致催化活性的增加. 因此通过整合金属异质纳米粒子, 可以实现光电效应和光热效应的有效耦合, 为实现全光谱太阳能转换提供了一种有效的途径.

除了采取结构改进, 引入杂原子(金属或非金属)以调节其电子能带结构的方法外, 与其他组分(金属氧化物、单体、碳基材料等)偶联同样能够有效增强其光生电荷分离, 提高其催化性能, 其中与碳基材料相结合表现出优异的导电性和非凡的化学稳定性, 以及对 *g*-C₃N₄ 的高亲和力. Zhang 等^[62]采用两步法合成了一种新型 CF(碳纤维)/*g*-C₃N₄ 复合材料, 对所得复合材料光催化分解水进行了系统的研究. CF/*g*-C₃N₄ 复合材料的带隙变窄, 有助于其光催化能力. CF 在可见光下显示出光催化活性, H₂ 产

表1 其他基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化剂和 $\text{NiS}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 H_2 生产率的比较^[60]Table 1 Comparison of H_2 production rate of other $g\text{-C}_3\text{N}_4$ based photocatalyst and $\text{NiS}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[60]

Photocatalyst	Catalyst dose /g	H_2 Production/(mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
$\text{NiS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.005	0.99
$\text{NiS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	0.03
$\text{NiS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.1	0.5
$\text{NiS}, \text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.3	2.6
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	0.5
$\text{CdLa}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	5.98
$\text{Ni}(\text{OH})_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.2	0.2
$\text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.02	0.6
$\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	0.1
$\text{WS}_2\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	4.16
$\text{CdS}, r\text{-GO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.02	20.2
$\text{CdS}, \text{Ni}(\text{OH})_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.001	0.11
$\text{MoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	1.3
$\text{MoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.01	0.25
$\text{Ta}_2\text{O}_5/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.1	0.037
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	0.95
$\text{NiS}@g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.02	31.3

率为 $236 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 而与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合后, 复合材料的 H_2 生产率提高到 $537 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 作者认为, CF 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结合可以改善后者的光催化性能的一部分原因是光热效应, CF 可以在可见光照射后提高光催化反应体系的温度, 这也可能有助于提高 CF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化 H_2 的产生.

1.4 光热催化费托合成反应

费-托合成 (FTS) 或一氧化碳加氢是将非石油碳资源 (例如天然气, 煤炭和生物质) 转化为燃料 (例如汽油和柴油) 的关键中间步骤. 而传统的热式 FTS 需要大量的能量输入 ($250\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, $2\sim 5\text{ MPa}$), 为了能在较温和的条件下实现该反应, 科学家们引入太阳光, 以光热协同驱动反应, 以降低较高的反应温度和压力, 因此光热催化被认为是利用丰富太阳能将合成气转化为有价值化学品的绿色和可持续的方法^[63]. 在 FTS 反应中, 最常用的催化剂是 VIII B 族过渡金属, 尤其是铁、钴、镍和钨. 这些催化剂的

一氧化碳加氢活性和产物选择性不同, 其中几种金属经常一起使用 (以合金形式), 可以获得高的一氧化碳转化率或提高对特定产物或一组产物的选择性.

Wang 等^[64] 采用初期湿润浸渍法制备了不同 Co 负载量的 TiO_2 纳米管 (TNT) 催化剂, 通过构建这样一个热活性成分与光敏载体结合而成的光热催化体系, 研究了其用于光热催化 FTS 反应过程中的作用以及紫外线 (UV) 照明在传统的热化学 FTS 反应中的作用. 结果表明, 紫外线的引入显著提高了 CO 转化率, 对于 20% Co/TNT, CO 转化率从 9.2% 提高到 64.0%, 另外, UV 照射引起了石蜡选择性的增加. 紫外线辐射可以大大提高 Co/TNT 对 FTS 的内在催化能力, 增强的活性主要归因于照明的存在下, 紫外线确实会促进 CO 在 Co 位点的吸附, 从而促进了 CO 的解离. 同时, 紫外线照射下, 随着温度的升高, CO 的转化率成线性增加, 但对于较低的反应温度, 即使引入紫外线照射, 反应也不会发

生,说明 FTS 反应需要在一定的温度下才能获得动力学来克服活化障碍.同时,220 °C、UV 辐射下的 CO 转化率与无光照、298 °C 下的转化率相当.因此,与热催化过程相比,光热催化过程是一种节能过程.由于 TiO₂ 在费托反应中所表现出的优异性能,所以 Yu 等^[65]研究了以介孔 TiO₂ 为催化剂载体的催化行为.在光热驱动费托合成中,探究了不同 Fe 负载量下的费托催化活性.结果不同浓度下各种低碳烯烃的选择性与 Fe 的含量呈现一定的规律性变化,CO 转化率为 85%,对应样品的 Fe : Ti 原子比为 20%.TiO₂ 在两种体系中所起到的作用也不相同,在热催化过程中,TiO₂ 只是起到了分散和稳定活性金属物质的载体作用;而在光热催化过程中,TiO₂ 不仅是一种载体,而且是一种有效的光助催化剂.除了单一 TiO₂ 以外,TiO₂ 的核壳结构也显示出良好的高光热性能,因此通过 TiO₂ 合理的结构设计,使核壳产品成为通过控制结晶性质来改善光热性能的理想催化剂,实现在能源等方面的应用.

通过在不同条件下还原层状双氢氧化物(LDH)纳米片而制得的光热催化剂在费托合成反应中被广泛应用,并且表现出良好的选择性和稳定性.Li 等^[66]通过在 300 ~700 °C 下 H₂ 还原 ZnCoAl 层状双氢氧化物纳米片,成功制备了具有不同化学组成的一系列新型 Co 基光热催化剂,并且在紫外可见光辐射下催化费托合成反应.结果显示,在 450 °C 的温度下制备的光热催化剂具有出色的 CO 加氢性能,在 CO 转化率为 15.4% 时,烯烃(C₂₋₄)的选择性为 36.0%,烯烃/石蜡比为 6.1.对于其机理的研究结果显示,负载金属 Co 纳米颗粒和 Co₃O₄ 纳米颗粒(即 Co/Co₃O₄ 异质结)的共存是在 CO 氢化过程中促进烯烃形成并超过氢化成烷烃的基本要求.所以金属 Co 和 Co₃O₄ 的演化是对实现 CO 加氢过程中的光热效应对轻烯烃的高选择性很重要的两相.当还原温度为 450 °C 时,Co-450 与金属 Co、Co₃O₄ 和 ZnO 的缔合非常紧密,Co 纳米颗粒分布良好.最后通过使用与催化剂床表面紧密接触的热电偶来监测催化剂床温度的方法证实了基于 Co-450 的 FTO 工艺是由于光热效应引起的.与含 Co 的催化剂相比,Fe 基催化剂由于其独特的电子结构而提供了更加中等的中间键合能,使得 Fe 基光催化体系可能会为实现烯烃的高选择性提供新途径.后来他们^[67]以相同的思路在不同温度下,将 ZnFeAl-LDH 纳米片前体进行氢还原合成一系列 Fe-x 光催

化剂.结果显示,Fe-500 光催化剂在紫外可见激发下表现出出色的光催化 FT 反应性能,对烯烃的选择性非常高,对 CO₂ 的选择性很低.在还原此类层状双氢氧化物时所制得的衍生催化剂中,Zn 氧化物是紫外线响应半导体,而 Al₂O₃ 是热稳定的载体,有利于避免反应过程中不良的催化剂烧结和聚集.在适宜的温度下,催化剂中会含有适量的 Fe、Co 或 Ni,可作为 CO 加氢的活性位点,同时存在大量的这类金属和其氧化物界面,从而提供具有中等中间体的异质结构的结合能,促进烯烃的形成并抑制 CO₂ 的释放.

由于 Fe 基催化剂具有低成本和高操作活性的优点,在高反应温度下对低级烯烃具有高选择性,所以在 FTS 中具有不可或缺的地位.Li 等^[68]制备了一系列负载于不同载体(疏水 SiO₂、亲水 SiO₂、 α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ 和 α 、 γ -Al₂O₃) 上的 Fe₅C₂ 催化剂,比较它们在光热 FTS 中的催化活性.在所有的催化剂中,Fe₅C₂/ α -Al₂O₃ 表现出更好的催化活性,一氧化碳转化率为 52.5%,低碳烯烃选择性为 50.3%.同时,Fe₅C₂/ α -Al₂O₃ 表现出更高的光-热转化效率.在光照条件下,Fe₅C₂/ α -Al₂O₃ 催化剂在 3 min 内迅速升温至 316 °C,30 min 内升温至 340 °C,远高于其他载体的催化剂.随着反应温度的升高,分子运动变快,产生的有效碰撞增加,导致一氧化碳的转化率升高.Gao 等^[69]通过实验揭示了氧修饰 Fe₅C₂ 具有高催化活性的原因,Fe₅C₂ 催化剂具有高的太阳能利用率,可进行光诱导的热转化,而不会出现明显的光诱导电荷(电/空穴).在光辐射下,Fe₅C₂ 的局部温度显著升高,可提供能量来克服反应障碍并启动反应过程.光驱动 FTO 是一种可持续的途径,并生产有价值的燃料和化学品,此外,与热催化反应相比,光的存在能够明显改变反应的选择性.

在 FTS 反应过程中,铁基催化剂对轻质烯烃表现出良好的选择性.然而,铁基催化剂上的 FTS 通常需要高于 300 °C 的温度,这可能导致焦炭形成和活性位点的烧结,从而导致催化剂失活.然而,镍基催化剂能够很好克服上述缺点,并且由于低成本的优点可以实现工业化应用.但是,在反应过程中目标产物是难以控制的(除非 CH₄ 是目标产品).为了在镍基催化剂上获得更有价值的轻烯烃,研究重点主要放在改变活性相的电子结构以降低其氢化能力等策略上.Wang 等^[70]通过在 250 ~600 °C 之间的

温度下氢气还原 NiMn 混合金属氧化物制备了一系列的 Ni⁰/MnO 催化剂, 探究镍基催化剂对轻质烯烃实现高选择性的条件. 在紫外-可见光照射下, 所有的催化剂均表现出对光的强吸收, 其中 Ni-500 的光热转化能力最强, 在 15 min 内从 24 °C 快速升高到 210 °C. 在反应过程中, Ni-500 催化剂显示出最佳的光热性能, CO 转化率达到 14.9%, 对轻烯烃的高选择性为 33%, 而对 CO₂ 的选择性仅为 1.0%. 最后, 作者通过对比实验确定 Ni-500 催化剂优异的催化性能是光热催化过程而不是光催化过程, 使用 Ni 基催化剂能够在一定程度上解决低成本生产轻质烯烃的 FTS 催化剂的问题.

Mn 常以氧化态的形式作为促进剂广泛应用于费托合成(FTS). Li 等^[71]采用一步湿化学法合成了负载 CoMn 合金的 MnO 催化剂, 研究 CoMn 合金对 FTS 催化性能的影响. 所制得的 Co_nMn_x / (MnO)_{m-x} 催化剂表现出对太阳能的高利用效率, 进而显示出优异的光热催化性能. 其中 Co₁Mn_x / (MnO)_{2-x} 催化剂显示出最佳的催化性能, 轻质烯烃(27.0%, o/p=3.2)为主要产品. 同时, 一氧化碳转化率为 13.9%, CO₂ 选择性仅为 22.6%. 通常锰合金的形成改变了钴的电子结构, 从而影响了合成气转化为低碳烯烃的光热催化性能. 这种内置的电子促进剂比外部的 MnO 更有效, 但其潜在机制仍在进一步研究中. 但是可以调节活性组分的微结构和合理的支撑, 实现高效的太阳能转化为化学能.

2 总结与展望

光热催化是协同效应, 而不是简单的光催化和热催化的叠加, 被认为是一种实现环境保护和能源综合利用的新途径. 对于不同的催化反应和体系, 光热协同效应通常会产生意想不到的效果. 光热催化的性能通常高于光催化或热催化, 其潜在的机理不是十分清楚, 需要进一步探索, 但现在已经在许多方面得到了应用.

光热催化是一种实现高效催化效果的新方法, 具有十分广阔的前景. 将来研究方向和重点可能如下: 1) 需要对催化剂的材料和结构进行优化, 以实现更高的转化效率和产物的选择性. 2) 考虑与其他能量转化相结合, 采用简单廉价的方法来改变催化剂的光吸收率. 3) 希望对反应机理有更深入的了解, 尤其是光热协同效应. 相信在不久的将来, 随

着对体系的深入认识, 光热催化将会成为催化领域的一个新热点.

参考文献:

- [1] Ediger V Ş. An integrated review and analysis of multi-energy transition from fossil fuels to renewables[J]. *Energy procedia*, 2019, **156**: 2–6.
- [2] a. Li Q, Lu G. Significant effect of pressure on the H₂ releasing from photothermal-catalytic water steam splitting over TiSi₂ and Pt/TiO₂[J]. *Catal Lett*, 2008, **125**(3): 376–379.
b. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Zhi-ping(章志平), Jiang Dao-chuan(江道传), et al. Ni₃N decorated BiVO₄ photoanodes for solar-driven water splitting(Ni₃N 修饰 BiVO₄ 用于光电催化分解水的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(3): 235–242.
c. Feng Chen chen(冯晨晨), Zhang Ya-jun(张亚军), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress and challenges of α-Fe₂O₃ photoanode for photoelectrochemical water splitting(α-Fe₂O₃ 光阳极光电化学分解水的研究进展与挑战)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(3): 227–241.
d. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功焯). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
- [3] York R, Bell S E. Energy transitions or additions? Why a transition from fossil fuels requires more than the growth of renewable energy[J]. *Energy Res Soc Sci*, 2019, **51**: 40–43.
- [4] Xiao J D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Accounts Chem Res*, 2018, **52**(2): 356–366.
- [5] Zhu L, Gao M, Peh C K N, et al. Solar-driven photothermal nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications[J]. *Mater Horizons*, 2018, **5**(3): 323–343.
- [6] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review[J]. *Water Res*, 2016, **88**: 428–448.
- [7] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting

- using TiO₂ for hydrogen production[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2007, **11**(3): 401–425.
- [8] Zhu J, Zäch M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2009, **14**(4): 260–269.
- [9] Shiraishi Y, Hirai T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts[J]. *J Photochem Photobiol C-Photochem*, 2008, **9**(4): 157–170.
- [10] Low J, Cheng B, Yu J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: A review[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **392**: 658–686.
- [11] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2005, **6**(2/3): 186–205.
- [12] Tang S, Sun J, Hong H, *et al.* Solar fuel from photothermal catalytic reactions with spectrum-selectivity: A review[J]. *Front Energy*, 2017, **11**(4): 437–451.
- [13] Wang L, Liu X, Dang Y, *et al.* Enhanced solar induced photo-thermal synergistic catalytic CO₂ conversion by photothermal material decorated TiO₂ [J]. *Solid State Sci*, 2019, **89**: 67–73.
- [14] Li K, Peng B, Peng T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(11): 7485–7527.
- [15] Zhang Z, Gao Z, Liu H, *et al.* High photo thermally active Fe₂O₃ film for CO₂ photoreduction with H₂O driven by solar light[J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2019, **2**(12): 8376–8380.
- [16] Lu B, Quan F, Sun Z, *et al.* Photothermal reverse-water-gas-shift over Au/CeO₂ with high yield and selectivity in CO₂ conversion [J]. *Catal Commun*, 2019, **129**: 105724.
- [17] Zhao Z, Doronkin D E, Ye Y, *et al.* Visible light-enhanced photothermal CO₂ hydrogenation over Pt/Al₂O₃ catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(2): 286–293.
- [18] Jia J, O'Brien P G, He L, *et al.* Visible and near-infrared photothermal catalyzed hydrogenation of gaseous CO₂ over nanostructured Pd@Nb₂O₅[J]. *Adv Sci*, 2016, **3**(10): 160–189.
- [19] Ghuman K K, Wood T E, Hoch L B, *et al.* Illuminating CO₂ reduction on frustrated Lewis pair surfaces: Investigating the role of surface hydroxides and oxygen vacancies on nanocrystalline In₂O_{3-x}(OH)_y[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(22): 14623–14635.
- [20] Hoch L B, O'Brien P G, Jelle A, *et al.* Nanostructured indium oxide coated silicon nanowire arrays: A hybrid photothermal/photochemical approach to solar fuels[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(9): 9017–9025.
- [21] Xu M, Hu X, Wang S, *et al.* Photothermal effect promoting CO₂ conversion over composite photocatalyst with high graphene content [J]. *J Catal*, 2019, **377**: 652–661.
- [22] Wang L, Wang Y, Cheng Y, *et al.* Hydrogen-treated mesoporous WO₃ as a reducing agent of CO₂ to fuels (CH₄ and CH₃OH) with enhanced photothermal catalytic performance[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(14): 5314–5322.
- [23] Meng X, Wang T, Liu L Q, *et al.* Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over Group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(43): 11478–11482.
- [24] Chen X, Li Q, Zhang M, *et al.* MOF-Templated preparation of highly dispersed Co/Al₂O₃ composite as the photothermal catalyst with high solar-to-fuel efficiency for CO₂ methanation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(35): 39304–39317.
- [25] Xie B, 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]. *Nat Commu*, 2020, **11**(1): 1–11.
- [26] He Z H, Jiang C S, Wang K, *et al.* Photothermal CO₂ hydrogenation to methanol over a CoO/Co/TiO₂ catalyst in aqueous media under atmospheric pressure[J]. *Catal Today*, 2020, **356**: 579–588.
- [27] Wu D, Deng K, Hu B, *et al.* Plasmon-assisted photothermal catalysis of low-pressure CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/ZnO catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(6): 1598–1601.
- [28] Li P, Liu L, An W, *et al.* Ultrathin porous g-C₃N₄ nanosheets modified with AuCu alloy nanoparticles and C-C coupling photothermal catalytic reduction of CO to ethanol [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **266**: 118618.
- [29] Cai M J, Li C R, He L. Enhancing photothermal CO₂ catalysis by thermal insulating substrates[J]. *Rare Metals*, 2020, **39**: 881–886.
- [30] Chen L, Li J, Ge M, *et al.* Enhanced activity of tungsten modified CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. *Catal Today*, 2010, **153**(3/4): 77–83.
- [31] Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures [J]. *Appl Catal A-Ge*, 2007, **327**(2): 261–269.
- [32] Chen P, Dong F, Ran M, *et al.* Synergistic photo-thermal catalytic NO purification of MnO_x/g-C₃N₄:

- Enhanced performance and reaction mechanism [J]. *Chin J Catal*, 2018, **39**(4): 619–629.
- [33] Hu J, Wang H, Dong F, *et al.* A new strategy for utilization of NIR from solar energy-Promotion effect generated from photothermal effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for photocatalytic oxidation of NO [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **204**: 584–592.
- [34] Bai X, Yuan D, Xu Y, *et al.* Realizing efficient natural sunlight-driven photothermal selective catalytic reduction of nitrogen oxides by AlN_x assisted W doped Fe_2O_3 nanosheets [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, **208**: 110395.
- [35] Jia C, Wang Y, Zhang C, *et al.* Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous suspensions of titanium dioxide [J]. *Environ Eng Sci*, 2012, **29**(7): 630–637.
- [36] Liu B, Qiao M, Wang Y, *et al.* Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets under visible light irradiation [J]. *Chemosphere*, 2017, **189**: 115–122.
- [37] Xiu Z, Cao Y, Xing Z, *et al.* Wide spectral response photothermal catalysis-fenton coupling systems with 3D hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ternary hetero-structural magnetic microspheres for efficient high-toxic organic pollutants removal [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, **533**: 24–33.
- [38] Zhao T, Xing Z, Xiu Z, *et al.* Synergistic effect of surface plasmon resonance, Ti^{3+} and oxygen vacancy defects on $\text{Ag}/\text{MoS}_2/\text{TiO}_{2-x}$ ternary heterojunctions with enhancing photothermal catalysis for low-temperature wastewater degradation [J]. *J Hazard Mater*, 2019, **364**: 117–124.
- [39] Wang K, Xing Z, Du M, *et al.* Plasmon Ag and CdS quantum dot co-decorated 3D hierarchical ball-flower-like $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ nanosheets as tandem heterojunctions for enhanced photothermal-photocatalytic performance [J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(23): 6714–6722.
- [40] Feng J, Su L, Ma Y, *et al.* CuFe_2O_4 magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol [J]. *Chem Eng J*, 2013, **221**: 16–24.
- [41] Gu Y, Jiao Y, Zhou X, *et al.* Strongly coupled Ag/TiO_2 heterojunctions for effective and stable photothermal catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Nano Res*, 2018, **11**(1): 126–141.
- [42] Wu C, Yuan Y, He Q, *et al.* Two-step synthesis of $\text{Ag}@$ GQD hybrid with enhanced photothermal effect and catalytic performance [J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(48): 48LT02.
- [43] Liu H, Wang H, Qian Y, *et al.* Nitrogen-Doped graphene quantum dots as metal-free photocatalysts for near-infrared enhanced reduction of 4-nitrophenol [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, **2**(11): 7043–7050.
- [44] Tang Y, Tao Y, Zhou T, *et al.* Direct Z-scheme $\text{La}_{1-x}\text{-Ce}_x\text{MnO}_3$ catalyst for photothermal degradation of toluene [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, **26**(36): 36832–36844.
- [45] Yu E, Li J, Chen J, *et al.* Enhanced photothermal catalytic degradation of toluene by loading Pt nanoparticles on manganese oxide: Photoactivation of lattice oxygen [J]. *J Hazard Mater*, 2020, **388**: 121800.
- [46] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [47] Nakata K, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications [J]. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2012, **13**(3): 169–189.
- [48] Fajrina N, Tahir M. 2D-montmorillonite-dispersed $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 2D/0D nanocomposite for enhanced photo-induced H_2 evolution from glycerol-water mixture [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **471**: 1053–1064.
- [49] Sun W, Zhang S, Liu Z, *et al.* Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO_2 photocatalysts [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, **33**(4): 1112–1117.
- [50] Kennedy III J C, Datye A K. Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO_2 [J]. *J Catal*, 1998, **179**(2): 375–389.
- [51] Liu X, Ye L, Ma Z, *et al.* Photothermal effect of infrared light to enhance solar catalytic hydrogen generation [J]. *Catal Commun*, 2017, **102**: 13–16.
- [52] Song R, Luo B, Jing D. Efficient photothermal catalytic hydrogen production over nonplasmonic Pt metal supported on TiO_2 [C] // Solar Hydrogen and Nanotechnology XI. International Society for Optics and Photonics. 2016, **9935**: 99350C.
- [53] Liu Y, Zhang Z, Fang Y, *et al.* IR-Driven strong plasmonic-coupling on Ag nanorices/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires heterostructures for photo/thermal synergistic enhancement of H_2 evolution from ammonia borane [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **252**: 164–173.
- [54] Song R, Liu M, Luo B, *et al.* Plasmon-induced photothermal effect of sub-10-nm Cu nanoparticles enables boosted full-spectrum solar H_2 production [J]. *AIChE J*, 2020, **66**(11): e17008.
- [55] He F, Meng A, Cheng B, *et al.* Enhanced photocatalytic

- H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(1): 9–20.
- [56] Wang F, Huang Y, Chai Z, *et al.* Photothermal-enhanced catalysis in core-shell plasmonic hierarchical Cu₇S₄ microsphere@zeolitic imidazole framework-8 [J]. *Chem Sci*, 2016, **7**(12): 6887–6893.
- [57] Sun L, Li Z, Li Z, *et al.* Design and mechanism of core-shell TiO₂ nanoparticles as a high-performance photothermal agent [J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(42): 16183–16192.
- [58] Nikitenko S I, Chave T, Cau C, *et al.* Photothermal hydrogen production using noble-metal-free Ti@TiO₂ core-shell nanoparticles under visible-NIR light irradiation [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(8): 4790–4795.
- [59] Gao M, Connor P K N, Ho G W. Plasmonic photothermic directed broadband sunlight harnessing for seawater catalysis and desalination [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(10): 3151–3160.
- [60] Lu L, Xu X, An K, *et al.* Coordination polymer derived NiS@g-C₃N₄ composite photocatalyst for sulfur vacancy and photothermal effect synergistic enhanced H₂ production [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, **6**(9): 11869–11876.
- [61] Guo X, Xue F, Xu S, *et al.* Coupling photothermal effect into efficient photocatalytic H₂ production by using a plate-like Cu@Ni core-shell cocatalyst [J]. *ChemCatChem*, 2020, **12**(10): 2745–2751.
- [62] Zhang J, Huang F. Enhanced visible light photocatalytic H₂ production activity of g-C₃N₄ via carbon fiber [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **358**: 287–295.
- [63] Li Z, Liu J, Zhao Y, *et al.* Photothermal hydrocarbon synthesis using alumina-supported cobalt metal nanoparticle catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets [J]. *Nano Energy*, 2019, **60**: 467–475.
- [64] Wang L, Zhang Y, Gu X, *et al.* Insight into the role of UV-irradiation in photothermal catalytic Fischer-Tropsch synthesis over TiO₂ nanotube-supported cobalt nanoparticles [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(2): 601–610.
- [65] Yu S, Zhang T, Xie Y, *et al.* Synthesis and characterization of iron-based catalyst on mesoporous titania for photo-thermal F-T synthesis [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **40**(1): 870–877.
- [66] Li Z, Liu J, Zhao Y, *et al.* Co-Based catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for the photothermal production of light olefins [J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(31): 1800527.
- [67] Zhao Y, Li Z, Li M, *et al.* Reductive transformation of layered-double-hydroxide nanosheets to Fe-based heterostructures for efficient visible-light photocatalytic hydrogenation of CO [J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(36): 1803127.
- [68] Li Y, Li R, Li Z, *et al.* Effect of support on catalytic performance of photothermal Fischer-Tropsch synthesis to produce lower olefins over Fe₃C₂-based catalysts [J]. *Chem Res Chin Univer*, 2020, **36**: 1006–1012.
- [69] Gao W, Gao R, Zhao Y, *et al.* Photo-driven syngas conversion to lower olefins over oxygen-decorated Fe₅C₂ catalyst [J]. *Chem*, 2018, **4**(12): 2917–2928.
- [70] Wang Y, Zhao Y, Liu J, *et al.* Manganese oxide modified nickel catalysts for photothermal CO hydrogenation to light olefins [J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(5): 1902860.
- [71] Li R, Li Y, Li Z, *et al.* A Metal-segregation approach to generate CoMn alloy for enhanced photothermal conversion of syngas to light olefins [J]. *Sol RRL*, 2021, **5**(2): 2000488.

Application of Photo-thermal Synergistic Effect in Catalytic Reactions

QIN Hong-yu^{1,2}, KE Yi-hu^{*1,2}, LI Jing-yun^{1,2}, LIU Hai^{1,2}, YUAN Hong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan, 750021, China;

2. Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In recent years, with the deepening of catalysis research, the combination of two or more methods can significantly improve the catalytic performance. And the photothermal synergistic catalytic is the current research focus of new catalytic technology. This paper mainly reviews the application in the field of energy synthesis under cooperative catalysis condition, including photothermocatalytic CO₂ conversion, degradation of pollutants, hydrogen production, and Fischer-Tropsch synthesis, etc. The results show that the effective combination of the two methods can surpass the effect of thermal catalysis and photo catalysis alone. In some reactions, the yield of the product can be increased obviously, the selectivity of the product can be improved and the reaction temperature can be reduced. Finally, the development prospect of photothermocatalytic is prospected. At present, there are still some problems, such as the unclear reaction mechanism and the selection of suitable catalysts.

Key words: photothermocatalytic; CO₂ conversion; hydrogen production; photo catalysis; reaction mechanism

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版，由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生，以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件，本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价30.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN62-1039/O6。邮发代号：54-69。E-mail信箱：FZCH@licp.cas.cn 网址：www.jmcchina.org

通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址：甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码：730000；电话：(0931)4968226；传真：(0931)8277088。