

温和条件下太阳能光热催化氨合成与分解的研究进展

马荣¹, 郭光超¹, 孙杰², 李东辉³, 张静⁴, 李春雷¹, 赵鹞¹, 李宁¹, 冯晨晨¹, 张生福⁵, 赵秋萍¹

¹兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730000; ²西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049;

³中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; ⁴兰州金川科技园有限公司, 甘肃 兰州 730000;

⁵青海生龙新材料科技有限公司, 青海 海东 810800)

摘要: 氨凭借高贮氢量、易液化等优势, 成为破解氢能储运瓶颈的关键载体, 为构建“清洁氨合成→安全低成本氨储运→无碳氨氢利用”的氨氢融合绿色产业链提供支撑。传统热催化氨合成与分解受限于高能耗及苛刻反应条件, 光催化则因太阳能化学转化效率低难以满足工业化需求。太阳能光热协同催化为温和条件下的高效氨合成与分解提供了突破性解决方案。该技术耦合长波光子的光热效应与短波光子的光电效应, 从根本上改变了太阳光-热-化学转化的反应路径与作用机制, 实现“1+1>2”的协同增效, 并从反应动力学与热力学两方面共同提升催化活性, 有效降低反应温度、提升太阳能利用率、保障太阳能向化学能的高效经济转化。本综述重点围绕光辅助热催化(PATC)、光驱动热催化(PDTC)、热辅助光催化(TAPC)及光热共催化(PTCC)四类核心机制, 系统解析了各机制在氨合成与分解中的协同作用原理、催化剂精准设计策略及性能提升规律, 并对当前研究面临的关键挑战与未来发展趋势进行了分析, 为光热催化技术在氨氢融合领域的应用提供重要理论支撑。

关键词: 太阳能; 氨合成; 制氢; 光热催化; 催化剂

中图分类号: TQ 116.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 05-2359-37

Progress of solar photo-thermo-catalysis for ammonia synthesis and decomposition under mild conditions

MA Rong¹, GUO Guangchao¹, SUN Jie², LI Donghui³, ZHANG Jing⁴, LI Chunlei¹, ZHAO Yu¹, LI Ning¹, FENG Chenchen¹, ZHANG Shengfu⁵, ZHAO Qiuping¹

¹Petrochemical Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, Gansu, China; ²School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ³Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ⁴Lanzhou Jinchuan Technology Park Co., Ltd., Lanzhou 730000, Gansu, China; ⁵Qinghai Shenglong New Material Technology Co., Ltd., Haidong 810800, Qinghai, China)

Abstract: With the advantages of high hydrogen storage capacity and easy liquefaction, ammonia has emerged as a hydrogen carrier to solve the bottlenecks in hydrogen storage and transportation, providing support for the construction of a green ammonia-hydrogen industrial chain featuring “clean ammonia synthesis→safe and low-cost

收稿日期: 2025-10-29 修回日期: 2026-01-12

通信作者: 赵秋萍(1978—),女,博士,教授,zqp_lz@163.com

第一作者: 马荣(1991—),女,博士,副教授,20230005@lut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22309070);兰州理工大学青年教师学科交叉研究培育项目(LUTXKJC-20250005);甘肃省联合科研基金项目(25JRRA1147);青海生龙新材料科技有限公司科研项目(HX2025D50300028);金昌市科技计划项目(2023GY005z)

引用本文: 马荣,郭光超,孙杰,李东辉,张静,李春雷,赵鹞,李宁,冯晨晨,张生福,赵秋萍.温和条件下太阳能光热催化氨合成与分解的研究进展[J].化工学报,2026,77(5):2359-2395

Citation: MA Rong, GUO Guangchao, SUN Jie, LI Donghui, ZHANG Jing, LI Chunlei, ZHAO Yu, LI Ning, FENG Chenchen, ZHANG Shengfu, ZHAO Qiuping. Progress of solar photo-thermo-catalysis for ammonia synthesis and decomposition under mild conditions[J]. CIESC Journal, 2026, 77(5): 2359-2395

ammonia storage and transportation→carbon-free ammonia-hydrogen utilization”. Traditional thermocatalytic ammonia synthesis and decomposition are limited by high energy consumption and harsh reaction conditions, while photocatalysis struggles to meet industrial demands due to low solar-to-chemical conversion efficiency. Solar photo-thermo-catalysis offers a breakthrough solution for efficient ammonia synthesis and decomposition under mild conditions. This technology couples the photothermal effect of long-wave photons with the photoelectric effect of short-wave photons, fundamentally changing the reaction pathway and mechanism of solar light-thermal-chemical conversion. It achieves a “1+1>2” synergistic effect, jointly enhancing catalytic activity from both reaction kinetics and thermodynamics, effectively reducing reaction temperature, improving solar energy utilization, and ensuring the efficient and economical conversion of solar energy into chemical energy. This review focuses on four mechanisms: photo-assisted thermocatalysis (PATC), photo-driven thermocatalysis (PDTC), Thermo-assisted photocatalysis (TAPC), and photo-thermal co-catalysis (PTCC), systematically analyzing the corresponding synergy principles, catalyst design strategies, and performance enhancement laws in ammonia synthesis and decomposition. It also discusses key challenges in current research and future development trends, providing theoretical foundations for the application of photo-thermo-catalytic technology in the field of ammonia-hydrogen energy.

Keywords: solar energy; ammonia synthesis; hydrogen evolution; photo-thermo-catalysis; catalyst

引 言

在“双碳”目标推动全球能源结构向清洁化、低碳化转型的背景下,氢能作为零碳排放的二次能源,被视为替代化石能源的核心选择之一^[1-3]。然而,氢能的储运难题严重制约着其规模化应用。相比之下,氨(NH₃)具有高贮氢量[17.8%(质量分数)]、易液化(常温1 MPa或常压-33℃)、储运体系成熟多样等优势(图1)^[4-7],通过构建“清洁高效氨合成→安全低成本储运氨→无碳高效氨氢利用”全链条氨氢融合绿色循环经济路线,为突破氢能储运难题及贯通可再生能源、氢能和传统产业提供了切实可行的解决方案。氨氢融合产业链的核心环节包括氨合成与分解($N_2+3H_2\rightleftharpoons 2NH_3, \Delta H=-92.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),二

者互为可逆反应,均受限于反应固有的热力学与动力学特性,使得传统热催化与光催化氨合成与分解过程难以在温和条件下兼顾低能耗与高反应效率^[8-11]。

对于氮还原合成氨(NRR)而言,由于N₂分子具有极强的N≡N键能(945 kJ·mol⁻¹),且偶极矩为零,化学惰性极高,使得传统热催化 Haber-Bosch 工艺需在高温高压(450~600℃、14~30 MPa)、高能耗下运行^[12-15]。另外,氨分解是典型的吸热反应,高的反应温度在热力学上更利于氨的高效转化;理论上400℃时氨的转化率可达到99%,但由于N-H键断裂和N₂脱附的高活化能,氨分解的反应动力学十分缓慢,工业Ni基热催化氨分解的操作温度高达850℃^[16-18]。为此,热催化氨合成与分解均为能源密

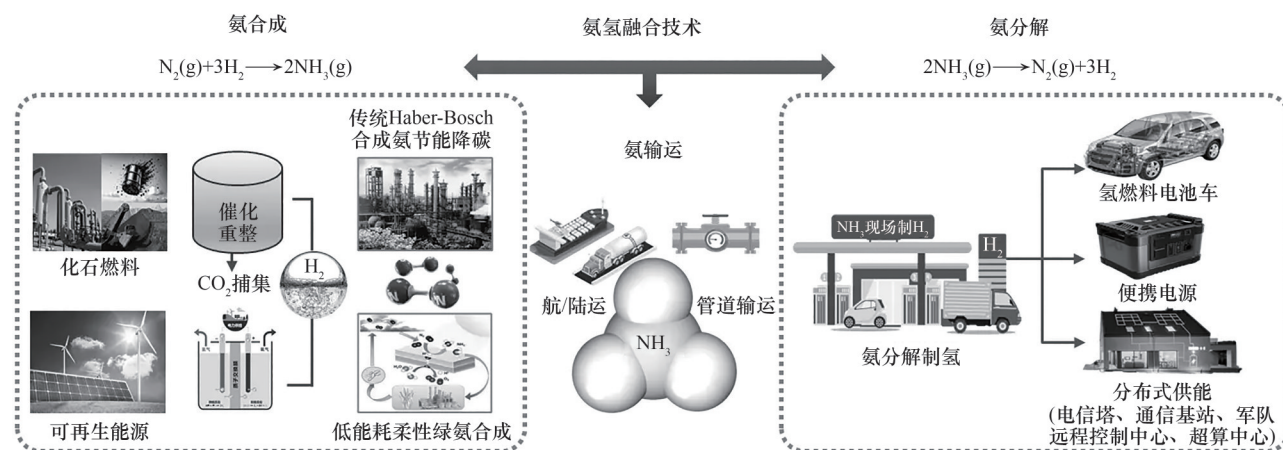


图1 氨氢融合绿色循环产业链示意图

Fig.1 Schematic diagram of the green ammonia-hydrogen industrial chain

集型过程,还将引发诸如催化剂烧结失活、热损失增大及设备要求苛刻等一系列问题^[19, 19]。光催化是一种反应条件温和、设备简单且绿色的太阳能光-化学转化技术,其通过太阳光谱中能量品位较高的紫外(UV, 5%)和短波部分可见光(VIS)的光电效应,激发光催化剂产生光生电子-空穴对引发氧化还原反应(图2)^[19-20]。但目前光催化氨合成与分解活性远无法满足实际应用需求,这主要可归因于:光催化剂通常只能吸收利用太阳能短波部分的高能光子,而相对品位较低但光谱中总量丰富的长波部分VIS和近红外光(NIR, 50%)均无法被利用而最终转化为热能耗散掉,这部分能量对提升太阳能到化学能转化效率起决定性作用^[21]。

由上可知,传统的热催化和光催化技术仍存在各自明显的不足之处^[22]。太阳能光热协同催化技术通过整合“光能的电子激发效应”与“热能的动力学加速效应”,可实现“1+1>2”的协同作用,为温和条件下高效氨合成与分解提供了突破性解决方案^[23-25]。该技术可利用长波部分的低能光子诱导催化剂通过光子的振动吸收与电子的非辐射弛豫过程提高其局部温度,为热催化反应提供必要的驱动力;利用短波部分的高能光子诱导催化剂进行光电转化,产生的光和/或热电子可通过活化反应分子、加快中间物种形成、优化电荷转移路径等途径降低反应活化能,打破热和/或光催化反应的热力学与动力学限制,实现温和条件下催化性能的显著提升^[26-28]。

根据光与热的主导作用及能量传递路径,本课题组于2020年首次将光热协同催化机制分为光辅助热催化(PATC)、光驱动热催化(PDTC)、热辅助光催化(TAPC)和光热共催化(PTCC)四类(图3)^[29]。四类机制的核心差异体现在能量主导性、反应触发条件、独立光/热贡献、催化剂要求等关键维度,在氨合成与分解中展现出差异化的协同优势,同时对光热催化剂的功能协同与结构优化提出了针对性需求。具体如表1所示, PATC以热能为主导,通过外部加热达到热催化临界温度触发反应,单独光照无催化贡献,仅能强化热催化动力学,其核心要求催化剂具备优异的热催化活性(如Ru、Fe、Ni)与光吸收能力,优势在于催化活性高、反应温度低于常规热催化且稳定性强,但仍依赖外部热源,未脱离化石能源体系,使用贵金属催化剂成本也较高; PDTC以光能为核心能量输入,通过光热转化达到热催化临界温度驱动反应,无须外部加热,光生电荷载流子可辅助强化热催化动力学,催化剂需兼具光热转化能力(如Cu、Ag、碳材料)与热催化活性,具备无化石能源消耗、系统结构紧凑的优势,但需配备高光强聚光设备,且光热材料长期高温易烧结; TAPC以光能为主导,通过光激发催化剂产生电荷载流子触发光催化反应,加热仅起辅助强化作用,无独立催化贡献,催化剂以半导体(TiO₂、CeO₂、MoO₃)搭配助催化剂(K、Co等)为核心,需抑制电荷复合,反应条件温和、设备投资成本低是其突出优势,但催化活性较低,热能匹配不佳时电荷复合率高且产物脱附

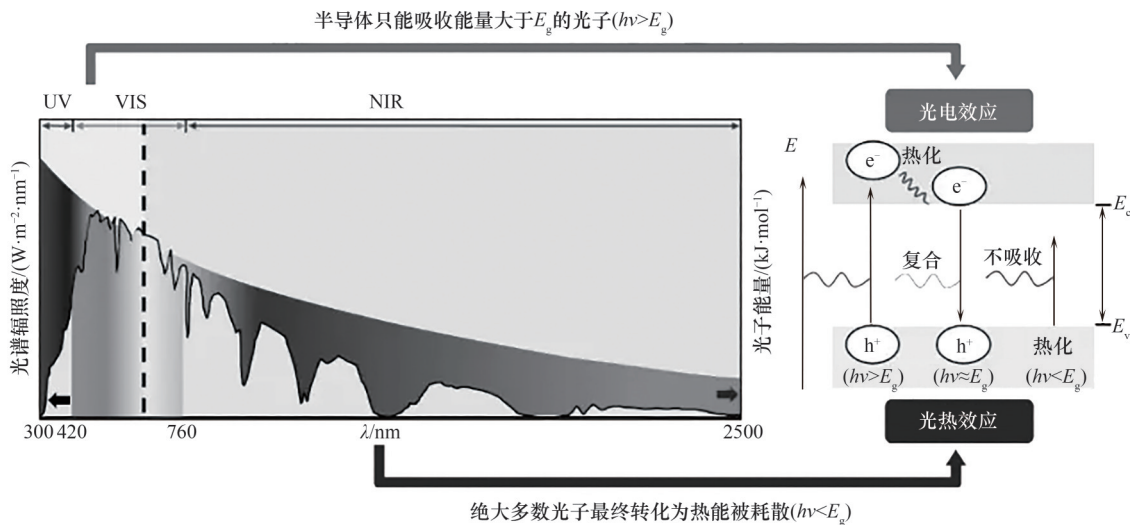


图2 太阳能光谱分布和半导体光谱响应特性关系示意图^[21]

Fig.2 Schematic diagram of the relationship between solar spectrum distribution and semiconductor spectral response characteristics^[21]

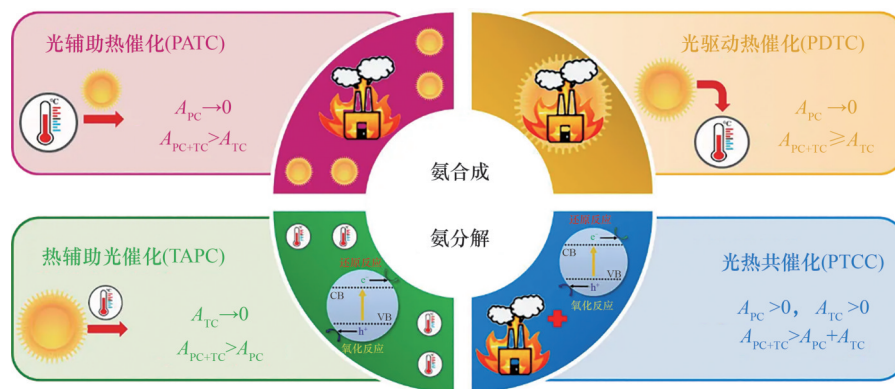


图 3 太阳能光热催化氨合成和分解示意图

Fig.3 Schematic diagram of solar-powered photo-thermo-catalytic ammonia synthesis and decomposition

表 1 四类光热协同催化机制的技术特性与工业化应用前景对比

Table 1 Comparison of technical characteristics and industrial application prospects for four photo-thermo-catalysis mechanisms

对比维度	PATC	PDTTC	TAPC	PTCC
能量主导性	热能	光能(光→热转化)	光能	热能+光能
反应触发条件	外部加热达到热催化临界温度,由热能触发热催化反应	光热转化达到热催化临界温度,由光致热触发热催化反应	光激发催化剂产生电荷载流子,触发光催化反应	光能与热能分别满足光催化、热催化路径临界条件,双能量协同触发
独立光/热贡献	单独光照无贡献($A_{PC} \rightarrow 0$);单独加热有贡献($A_{TC} > 0$),光照仅在与加热共存时强化热催化动力学($A_{PATC} > A_{TC}$)	单独光照有贡献,无外部加热,通过光热转化驱动热催化,光生电荷载流子可强化热催化动力学($A_{PDTTC} \geq A_{TC}$)	单独加热无贡献($A_{TC} \rightarrow 0$),单独光照有贡献($A_{PC} > 0$);加热仅在与光照共存时强化光催化动力学($A_{TAPC} > A_{PC}$)	单独光照有贡献($A_{PC} > 0$);单独加热有贡献($A_{TC} > 0$),二者协同催化活性高于单独作用的算术加和($A_{PTCC} > A_{PC} + A_{TC}$)
催化剂核心要求	热催化活性(如 Ru、Fe、Ni)、光吸收能力	光热转化能力(如 Cu、Ag、碳材料)、热催化活性	半导体(TiO ₂ 、CeO ₂ 、MoO ₃) + 助催化剂(K、Co),抑制电荷复合	多组分协同设计(光催化剂+热催化剂),界面匹配性优化(半导体-金属异质结)
关键优势	催化活性高,反应温度低于常规热催化,可抑制活性位点烧结,稳定性较强	完全依赖可再生太阳能,无化石能源消耗;反应系统结构紧凑	反应条件温和,设备投资成本低	温和条件下实现高催化活性和选择性
关键瓶颈	仍依赖外部热源,未脱离化石能源体系;太阳能利用效率有限;贵金属催化剂成本高	需配备高光强聚光设备;光热材料在长期高光强照射下易烧结	催化活性较低;热能匹配不佳时电荷复合率高;产物脱附较慢	催化剂与反应器设计复杂;协同机制尚未完全清晰,双能量比例难以精准调控
工业化应用前景	短期工程化突破优选方向:低温高活性特性契合节能需求,可在现有热催化装置外部或内部增设光源/光学传导组件完成改造升级	无电网覆盖的分布式清洁能源场景主力应用:通过聚光器提升太阳能的收集与利用效率,搭配储能系统可实现全天不间断生产	长期战略布局技术:需优先提升实验室催化活性及太阳能-化学能转化效率,为未来工业化奠定理论与技术基础	长期战略布局方向:需攻克协同机制解析、标准化催化剂设计及规模化反应器开发等关键技术难题

较慢;PTCC 则是由光能与热能的双能量协同主导,协同活性高于单一作用的算术加和,催化剂需采用多组分协同设计(光催化剂+热催化剂)并优化界面匹配性(如半导体-金属异质结),可在温和条件下实现高活性与高选择性,但催化剂与反应器设计复杂,协同机制尚未完全明确,双能量比例难以精准调控。

基于四类机制的特性差异,其工业化应用前景

也各有侧重: PATC 因低温高活性特性契合节能需求,可通过在现有热催化装置增设光源/光学传导组件完成改造,是短期工程化突破的优选方向; PDTTC 完全依赖可再生太阳能,搭配聚光器与储能系统可实现全天不间断生产,适用于无电网覆盖的分布式清洁能源场景,具备广阔的应用潜力; TAPC 与 PTCC 则更适合长期战略布局,其中 TAPC 需优先提升实验室催化活性及太阳能-化学能转化效率,

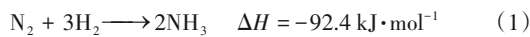
PTCC需攻克协同机制解析、标准化催化剂设计及规模化反应器开发等关键技术难题,为未来工业化奠定理论与技术基础。

为此,本文系统综述了温和条件下太阳能光热催化氨合成与分解的研究进展:首先阐述氨合成(NRR)与氨分解的反应过程,其次分类总结光热协同机制(PATC、PDTC、TAPC、PTCC)在氨合成与分解中的应用,重点分析各类机制下催化剂的设计策略与协同增效规律;最后对其未来发展趋势进行分析与展望,为推动太阳能光热催化技术在氨氢产业链中的应用提供理论支撑与技术参考。

1 氮气还原光热催化合成氨技术

1.1 氮气还原合成氨过程

氮气还原合成氨(NRR)的反应为:



N_2 分子的活化被认为是实现高效NRR的关键,当前公认的 N_2 活化方式有解离路径和缔合路径两种^[30-33],如图4所示。解离路径中,催化剂将吸附的 N_2 、 H_2 解离为 N_{ad} 、 H_{ad} ,再结合生成 NH_3 ,需极高能量让 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键一次完全断裂,反应条件苛刻,以高温高压的Haber-Bosch热催化工艺为代表。缔合路径含交替与远端结合加氢两种方式:交替结合时, $\text{N} \equiv \text{N}$ 键逐步断裂,两个N原子交替加氢;远端结合时,先

对离催化剂远的N原子加氢,生成的氨脱附后近端N原子再加氢。该路径无须 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键一次性断裂,将大幅降低能量输入,常温常压光催化通常遵循此路径。解离与缔合路径的主要差异在于速控步骤是原子态吸附 N^* 与 H^* 反应,还是分子态吸附 N_2^* 与 H_2^* 反应,即氢解离前驱态的含氮化学吸附物种截然不同^[30,34-35](表2)。

表2 N_2 活化的缔合与解离路径^[36]

Table 2 Association and dissociation pathways of N_2 activation^[36]

缔合路径	$n^{①}$	解离路径	$n^{①}$
$\text{N}_2^* \longrightarrow \text{N}_2^*$	1	$\text{N}_2 + 2^* \longrightarrow 2\text{N}^*$	1
$\text{N}_2^* + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_2^*$	1	$\text{H}_2 + 2^* \longrightarrow 2\text{H}^*$	3
$\text{N}_2\text{H}_2^* + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4^*$	1	$\text{N}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{NH}^* + ^*$	2
$\text{N}_2\text{H}_4^* + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + ^*$	1	$\text{NH}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{NH}_2^* + ^*$	2
		$\text{NH}_2^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{NH}_3 + 2^*$	2
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	—	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	—

①反应级数。

1.2 氨合成光热催化剂设计

众所周知,催化剂被誉为化学工业皇冠上的明珠,光热催化剂的合理设计是实现低温低压高效光热协同催化NRR的核心。光热催化剂通常需具备以下特性:(1)不同催化组分对全光谱太阳能进行分波段选择性吸收及高效光电、光热转化能力,这归因于同一材料上强的光热转化能力一般需更多

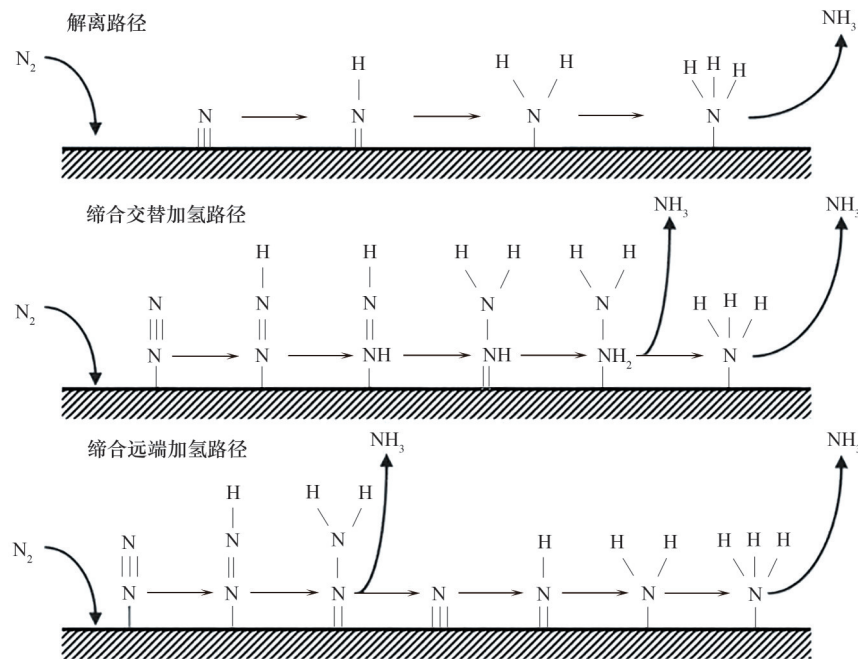


图4 NRR合成氨的 N_2 活化路径^[34]

Fig.4 N_2 activation pathways in ammonia synthesis^[34]

电子-空穴对复合,导致催化剂的光电转换能力减弱,为此需整合不同催化组分以发挥各自不同的功能;(2)具有高效的热催化和光催化活性位,高效的活性位不仅包括活性位点数量多、活性高,还需活性位与反应物存在最佳相互作用^[37-42]。

NRR是一种结构敏感型反应,催化剂的载体性质、金属颗粒尺寸、晶面结构、分散度及表面原子配位状态等结构参数,直接决定了活性位点的类型、分布及电子特性,进而影响催化活性。研究表明,通过缺陷工程、金属掺杂和微环境调控等手段可优化催化剂结构,增加活性位点数量与反应活性^[43-44]。同时,活性位点对含氮中间体(N_2^* 、 N^* 、 NH_x^* 等)的吸附需遵循Sabatier原则,即吸附强度需适中:吸附过强导致产物难以脱附,过弱则无法有效活化反应物。这一原则可通过“火山图”直观体现[图5(a)]^[45],即NRR活性随催化剂对含氮中间体(N_2^* 、 N^* 、 NH_x^* 等)的吸附强度变化呈非线性关系,最佳活性出现在火山图顶部Sabatier峰值处,也就是催化剂对含氮中间体(N_2^* 、 N^* 、 NH_x^* 等)的吸附强度适中的区域。

然而,在一系列活性金属表面氮气分子解离过程的过渡态能(E_{N-N} ,即活化能垒,决定氮气解离速率)和氮原子的吸附能(E_N ,决定氮原子在催化剂表面的覆盖率)之间存在Brønsted-Evans-Polanyi relation[BEP关系,图5(b)],即 E_N 较强时利于 N_2 解离但难氢化,相反 E_N 较弱时利于 N_2 氢化但难 N_2 解离,这一矛盾关系类似跷跷板两端的制约效应[图5(c)]^[46]。为此,BEP关系成为限制温和条件下高效合成氨催化剂设计的关键因素。

Ye等^[46]提出通过光热协同作用结合台阶状(110)面暴露的纯铁金属(α -Fe-110s),能够打破NRR反应中BEP关系的限制,解决了传统双位点策略所需高扩散能问题[图6(a)],使相同活性位点上标度关系的“跷跷板效应”发生弯曲,获得氮气解离和加氢步骤的同步加速[图6(b)]。 α -Fe-110s在400°C、0.1 MPa光照下(光强为2.0 W·cm⁻²)合成氨速率达到1463.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,无光照外部加热到400°C时 α -Fe-110s和商业A301的氨生成速率分别仅为117.6和50.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,Fe-110s更高的催化

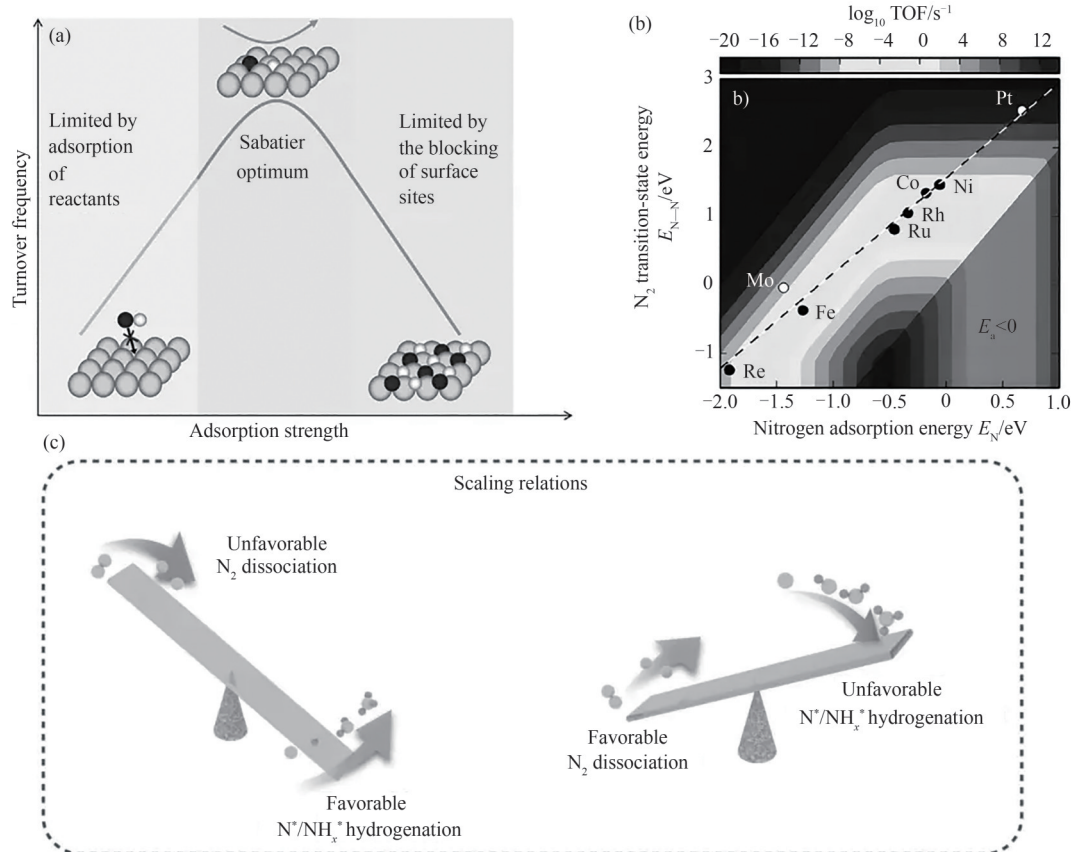


图5 (a) Sabatier原理的定性示意图;(b)不同过渡金属平面和台阶表面的NRR活性图;(c)氨合成中标度关系示意性局限^[45-46]

Fig.5 (a) Qualitative schematic diagram of sabatier principle; (b) NRR activity diagrams of different transition metal plane and step surfaces; (c) Schematic limitation of the scaling relations in ammonia synthesis^[45-46]

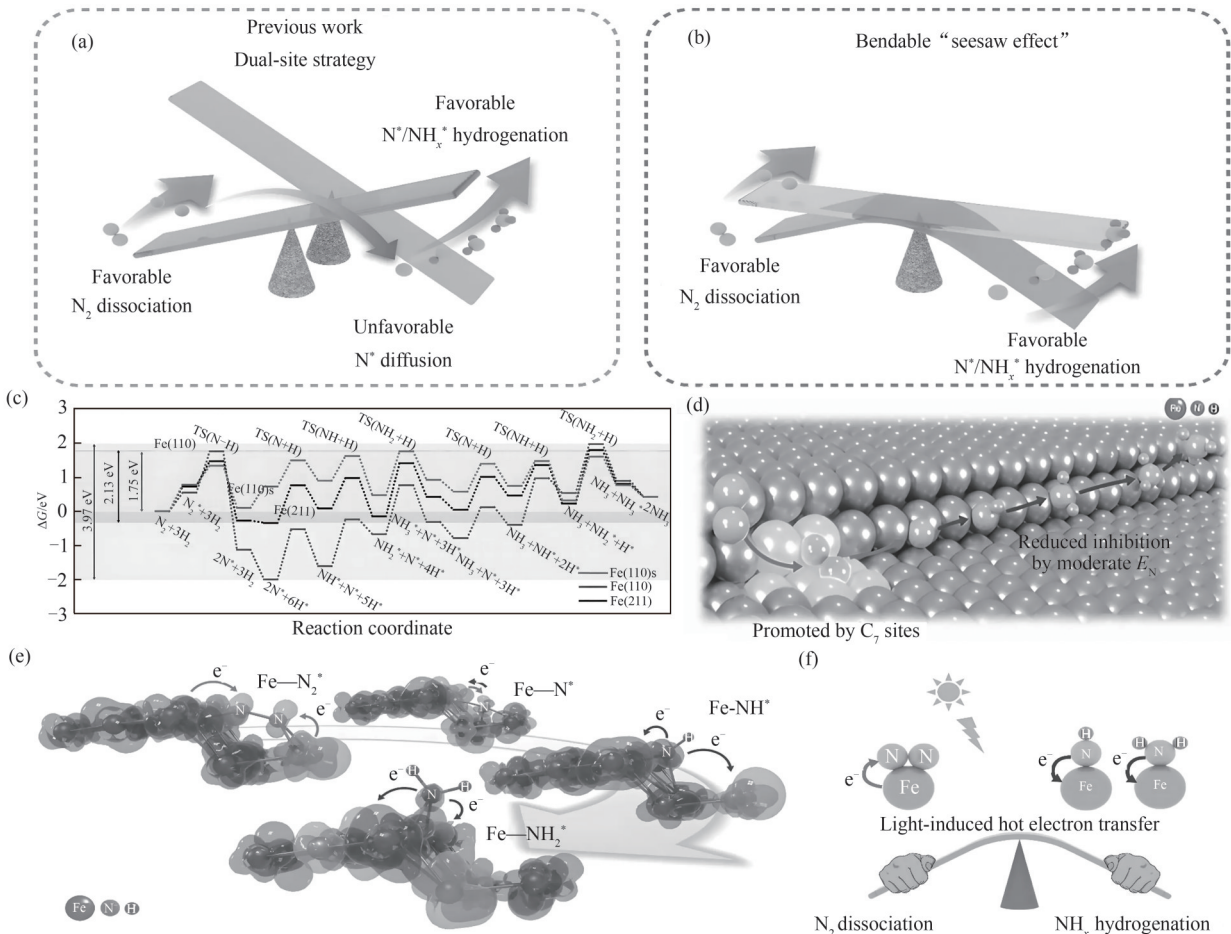


图6 (a)突破标度关系的双位点策略示意图;(b)相同位点上可弯曲“跷跷板效应”示意图;(c)在400℃下,Fe(110),Fe(211)和Fe(110)s催化合成氨反应的自由能反应曲线;(d)α-Fe-110s表面阶梯状(110)的氨合成示意图;(e)Fe₁₄N₂,Fe₁₄N,Fe₈NH,Fe₈NH₂电荷密度差图(深色和浅色区域分别代表激发时的电子耗尽和积累情况);(f)α-Fe-110s上的光诱导选择性电子转移过程示意图^[46]

Fig.6 (a) Schematic dual-site strategy to break the scaling relations; (b) Schematic bendable “seesaw effect” over identical sites; (c) Free energies reaction profiles for catalytic ammonia synthesis at 400°C on Fe(110), Fe(211), and Fe(110)s; (d) Schematically illustration of the thermocatalytic ammonia synthesis over α-Fe-110s promoted by the stepped (110) surface; (e) Fe₁₄N₂, Fe₁₄N, Fe₈NH, Fe₈NH₂ charge density difference map (dark and light regions represent electron depletion and accumulation under excitation); (f) Schematically illustration of the photo-induced electron transfer bended the scaling relations over α-Fe-110s^[46]

活性源于其具有更多利于氮化学吸附的高配位 C7 活性位点,展现出更适中的 N^{*}和 H^{*}结合能,促使 N^{*}加氢的速控步骤能垒显著降低[图 6(c)、(d)]。该团队利用 TD-DFT 证实光照下热电子可以在吸附物和 Fe 簇之间以不同的方向进行转移,如图 6(e)、(f)所示,Fe 簇上 N₂^{*}的周围区域呈现蓝色,表明热电子会从 Fe 簇转移到 N₂^{*};同时,NH^{*}/NH₂^{*}周围的区域均为红色,表明热电子从 NH^{*}/NH₂^{*}转移到 Fe 簇,从而削弱了 NH^{*}/NH₂^{*}的吸附作用,证实光诱导下热电子的选择性转移是打破 BEP 关系限制的关键。

此外,针对不同类型的光热协同催化过程,光热催化剂的设计需遵循特定准则。以 PATC 过程为例,所用催化剂不仅要具备吸光能力,还需拥有优

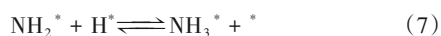
异的热催化活性;实践表明,由活性金属、载体与助剂构成的复合催化剂,在热催化 NRR 反应中能呈现出良好的催化活性;在 PDTCC 过程中,催化剂将全光谱太阳能高效转化为热能的特性至关重要;对于 TAPC 过程,催化剂需具备良好的光催化活性,因此对太阳光可产生灵敏响应的半导体材料成为关键组成部分,且半导体价带顶与导带底的电位,必须分别契合 N₂还原和氢质子氧化所需的电位要求。而针对 PACC 过程,催化剂则需同时具备热催化活性与光催化活性^[47-49]。

1.3 氨合成光热协同机制分类

对于光热协同催化 NRR 反应而言,其反应的基本步骤与热催化和/或光催化类似,主要包括以下三

个步骤:(1) N_2 的吸附与解离;(2)中间物种的表面反应;(3)反应产物 NH_3 的脱附。第(1)步中 N_2 的解离活化同样也是光热协同催化NRR的决速步骤,其中最重要的区别来源于光能和/或热能对热催化和/或光催化过程中 N_2 解离活化的促进作用^[37,50-52]。因此,接下来将依据光辅助热催化、光驱动热催化、热辅助光催化和光热共催化四类,深入剖析不同机制下光热催化剂的设计策略及相应的反应路径。表3系统汇总了光热催化氨合成领域具有代表性的催化剂种类、反应条件及催化活性相关核心数据。

1.3.1 光辅助的热催化(PATC)合成氨 PATC(photo-assisted thermocatalysis)合成氨可定义为热能是触发NRR反应的主要驱动力,单独的光照无法驱动反应发生,但其可通过增加催化剂局域温度、活化底物分子、增加活性中间产物数量、调控反应基本步骤的能量和催化活性位点等辅助促进热催化合成氨性能的提升^[68-70]。这一提升的催化性能除了获得比单一热催化更高的催化活性(即 $A_{PATC} > A_{TC}$)外,还包括相同的活性下更低的反应温度、更高的目标产物选择性和催化剂稳定性等。PATC合成氨过程是太阳能转化制绿氨中最常见的一类,其反应机制与传统热催化类似,主要通过解离路径对 N_2 进行活化,其基本步骤如下:



式中,*表示催化剂表面吸附位点。PATC的关键与Haber-Bosch法NRR反应类似,在于如何克服 N_2 分子的第一解离能(高达 $410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。PATC催化剂通常由活性金属、载体和助剂三部分组成,能够吸收太阳光却缺乏光催化反应活性,但需具备良好的热催化反应性能^[71]。其中,过渡金属(TM,如Fe、Ru和Co等)因价层d轨道电子部分充满,对 N_2 展现出独特的吸附活化能力,d带中心理论是描述TM和底物吸附强度的重要模型,其核心是底物分子轨道与金属d轨道耦合对M—N键稳定性的影响。通常,当d带中心较高时,其与N 2p耦合产生反键能带的能级更接近或高于费米能级,表明反键态被电子填充的比例较低,M—N的成键稳定性增强,M—N的吸附强度增加,反之则吸附减弱。碳材料、金属

氧化物(CeO_2 、 Al_2O_3 、 MgO)等是常用的载体材料,其可通过电子效应、几何分散作用调控活性金属d轨道电子结构,影响活性金属对反应物的吸附活化作用^[72]。另外,助剂对催化剂活性和稳定性的提升显著,主要分为三类:(1)电子助剂:多为低功函数碱金属/碱土金属,通过降低活性金属电子逸出功,增强活性金属与 N_2 间的电子授受作用促进 N_2 活化,通常助剂电负性越小对NRR反应越有利^[73-74];(2)结构助剂:通过物理隔离防止活性金属烧结,维持催化剂的高比表面积与活性位点数量;(3)结构-电子双助剂:兼具稳结构(抗烧结)与调电子环境(促进 $N \equiv N$ 断裂)的双重作用^[75-76]。

光照激发产生的热电子可通过降低热催化 N_2 解离和中间产物加氢的活化能,降低热催化NRR反应温度并提高温和条件下反应的催化性能^[77]。Josep Albero等^[53]开发的 $Cs(6)Ru(2)@ZrO_2$ 催化剂在常压和 350°C 黑暗条件下氨气生成速率为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,而在 $1.08 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 光照下活性提高了超过300% [图7(a)],达到 $5.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (或 $204 \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}_{Ru}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, TOF为 20.61 h^{-1}),是该温度与压力下已报道的最高催化活性。光照使表观活化能从 $91.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降至 $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [图7(b)],表明热电子注入产生的非热效应对促进NRR起关键作用。另外,光照下 N_2 的反应级数从+0.89降至+0.70, H_2 的反应级数从-0.50增至+0.47 [图7(c)、(d)],说明热电子可注入 N_2 反键轨道促进其活化与加氢。在催化剂制备中,采用 $CsNO_3$ 作为助剂前体,经高温煅烧后分解为 $CsOH/Cs_2O/Cs_2CO_3$ 和 $CsCl$ 。其中, $CsOH$ 通过在Ru表面引入碱性位点,促进氢质子溢流并增加Ru的电子密度,从而增强 N_2 的吸附与活化 [图7(e)]; Cs_2CO_3 由环境 CO_2 与Cs物种作用形成,其分解对催化活性无负面影响; $CsCl$ 则通过捕获氯离子来抑制Ru的失活。CO吸附FTIR光谱显示 [图7(f)],Cs的引入使Ru上线性吸附CO峰(2050 cm^{-1})强度降低且红移 37 cm^{-1} ,证实Ru电子密度增加;高压下在 2137 cm^{-1} 出现红移的多重CO吸附峰,进一步支持这一结论。同时,Cs覆盖导致 Zr^{4+} 位点CO吸附峰(2189 cm^{-1})消失,且 CO_2 吸附量增加2倍,表明Cs羟基物种中和了表面酸性位点,增强了载体碱性,更利于 N_2 活化。DFT计算证实 [图7(g)], N_2 在Cs—Ru界面处吸附最强($\Delta G_{ads} \approx -1.09 \text{ eV}$),N—N键延长至 1.15 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),而在远离Cs的Ru位上吸附能仅为 -0.79 eV ,说明Cs与Ru空间邻近是实现高效 N_2 活化的关键。

表3 光热催化氨合成催化剂种类和活性总结

分类	催化剂	反应条件	合成氨速率/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	文献
PATC	Cs(6)Ru(2)@ZrO ₂	0.1 MPa, 350°C	1600	[53]
		0.1 MPa, 1.08 kW·m ⁻² , 350°C	5100	
	Cs ₁₀ Ru ₂ @ST	0.1 MPa, 350°C	1989	[54]
		0.1 MPa, 1.08 kW·m ⁻² , 350°C	3345	
	Ru-Cs/MgO	0.1 MPa, 333°C	1530	[28]
		0.1 MPa, 20 kW·m ⁻² , 333°C	2088	
		0.1 MPa, 47 kW·m ⁻² , 333°C	4464	
	K-Ru/C	0.1 MPa, 350°C	319	[55]
		0.1 MPa, 53 kW·m ⁻² , 350°C	2169	
	PDTC	α -Fe-110s	0.1 MPa, 350°C	25
0.1 MPa, 400°C			118	
0.1 MPa, UV-VIS-IR			1260	
K/Ru/TiO _{2-x} H _x		0.1 MPa, UV-VIS-IR, 67.2 kW·m ⁻²	2538	[56]
		0.1 MPa, 360°C	56.3	
Fe		0.1 MPa, 300 W Xe灯, 360°C	112.6	[57]
		0.1 MPa, 600°C	285	
Pt ₁ -Pt _n -TiN		0.1 MPa, 激光	4248	[58]
		0.1 MPa, 280°C	121	
			0.1 MPa, 6 kW·m ⁻² , 280°C	530
TAPC	Ru/BaTaO ₂ N	0.6 MPa, 1 kW·m ⁻² , 240°C	5869	[59]
	U6(Zr-Fe)/Fe-MXene	0.1 MPa, 1 kW·m ⁻²	95.1	[60]
		0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 80°C	302.7	
	Bi-BiSnO/Bi-CN	0.1 MPa, VIS	486.14	[61]
		0.1 MPa, UV-VIS-IR, 55°C	699.76	
	JH TiO ₂ @HLCP	0.1 MPa, 300 W Xe灯	17.14	[62]
		0.1 MPa, 27.7 kW·m ⁻² , 87.9°C	360.37	
	Fe-MoO _{3-x} /MXene	0.1 MPa, 0.564 kW·m ⁻²	73.65	[63]
		0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 25°C	73.5	
	A-CN/Fe-MXene	0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 40°C	87.1	[64]
		0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 25°C	183.5	
	TiO _x powder	0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 81.8°C	238.6	[65]
		0.1 MPa, 5 kW·m ⁻² , 177.1°C	587.3	
		0.1 MPa, 3.0 kW·m ⁻²	152.8	
			0.1 MPa, 1.0 kW·m ⁻²	241.6
		0.1 MPa, 3.0 kW·m ⁻²	692.8	
PTCC	15Ni/TiO ₂	0.1 MPa, 1 kW·m ⁻² , 400°C	1.17	[66]
	PMo ₁₀ V ₂ @Fe-PDA	0.1 MPa, 40°C	8.2	[67]
		0.1 MPa, 90°C	29.1	
	10Fe-TiO ₂	0.1 MPa, 808 nm NIR, 240°C	181.1	[68]
		0.1 MPa, 350°C	72	
		0.1 MPa, 3.65 kW·m ⁻² , 350°C	93	

另外,光照可促使N₂活化从热催化下的高能垒解离路径向低能量需求的缔合路径转变^[78]。Zhang等^[79]利用Ru/CeO₂在光照($\lambda < 460$ nm)335°C下获得与

黑暗条件下400°C相同的氨合成速率[图8(a)、(b)],实现了16%的热能节省。在400°C时光热协同催化氨合成速率可达18 mmol·g⁻¹·h⁻¹,比单热性能提高了

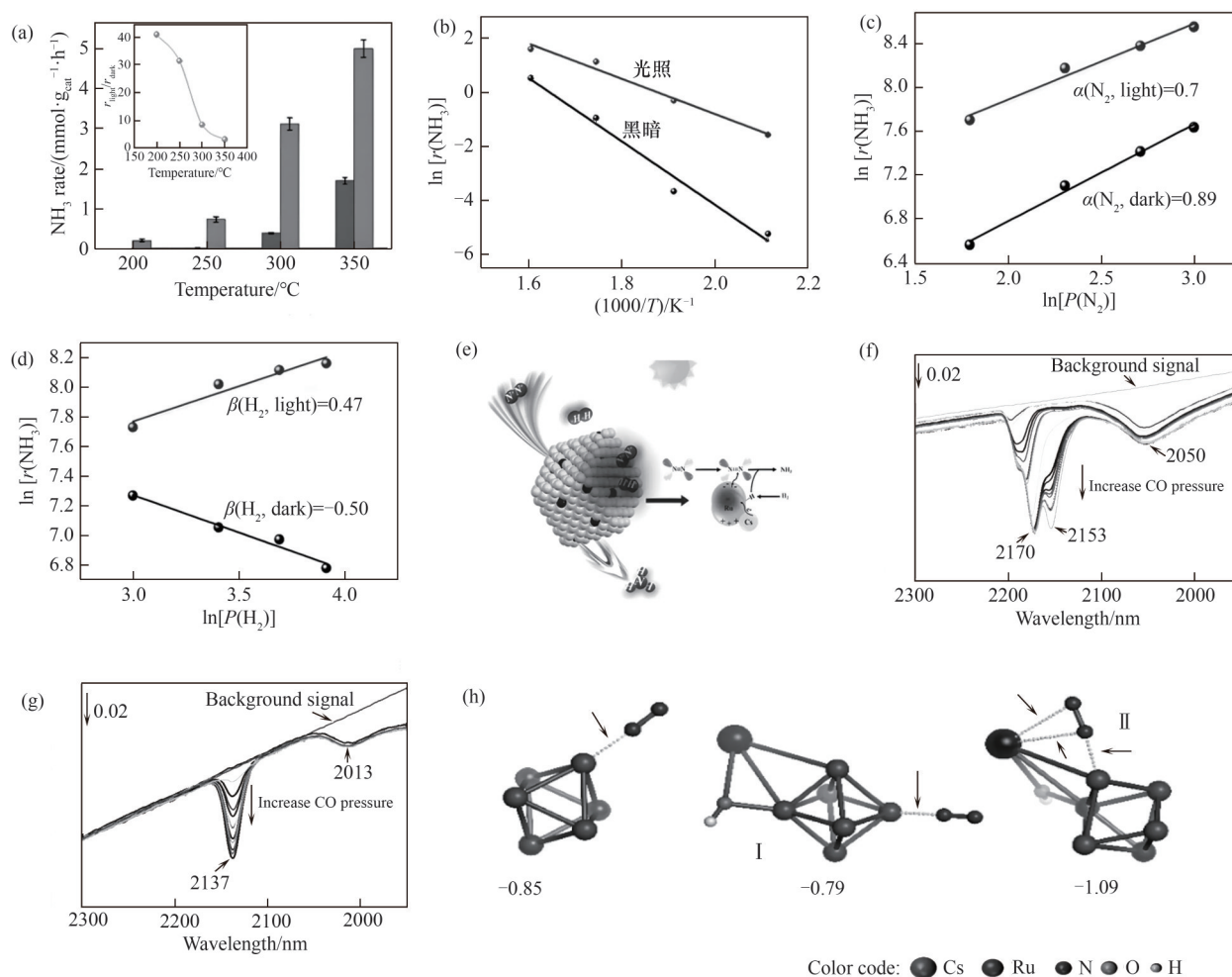


图 7 黑暗(深色)和光照下(浅色)的(a)氨生成速率随温度的变化和(b)阿伦尼乌斯图;黑暗(深色)和光照下(浅色) NH_3 对(c) N_2 和(d) H_2 分压的依赖性;(e) $\text{Cs}(6)\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$ 的PATC合成氨示意图;(f) $\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$ 和(g) $\text{Cs}(6)\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$ 的CO化学吸附的FTIR;(h) N_2 在 Ru_6 和 Ru_6CsOH 的吸附示意图^[53]

Fig.7 Under dark (dark) and light (light) conditions (a) ammonia production rate versus temperature and (b) Arrhenius plot; Dependence of NH_3 partial pressures on (c) N_2 and (d) H_2 under dark (dark) and irradiation (light); (e) Schematic of PATC ammonia synthesis using $\text{Cs}(6)\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$; (f) $\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$ and (g) $\text{Cs}(6)\text{Ru}(2)@\text{ZrO}_2$ FTIR spectra of CO chemisorption on ZrO_2 ; (h) Adsorption schematic diagram of N_2 on Ru_6 and Ru_6CsOH ^[53]

2.57倍,而在仅光照的条件下无法合成氨,证实催化性能的提升归因于PATC机制。在热催化过程中, N_2^* 被一次完全解离并随后加氢生成氨。在PATC过程中[图8(c)],除了解离路径外,缔合路径明显增强。吸附但未解离的 N_2 分子被光电子激活,增加的局域电子密度可削弱 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键,导致远端氮原子优先发生氢化和解离,随后近端氮原子进一步氢化。通过时域有限差分(FDTD)模拟证实[图8(d)、(e)]: Ru/CeO_2 表面在光照下可以积累高密度的高能电子,有效促进 N_2^* 活化。

Zhang等^[55]利用密封体系中合成氨反应达到平衡时的 NH_3 转化率,结合勒夏特列原理确定实际反

应温度(T_{reaction}),将 T_{reaction} 代入纯热催化下的阿伦尼乌斯方程,得到温度贡献的氨生成速率($R_{\text{temperature}}$);通过光热催化总氨生成速率(R_{PTC})与 $R_{\text{temperature}}$ 的差值得出热电子贡献的反应速率(R_{electron}),从而对光照下热电子与局部加热效应的贡献进行精确定量。 Ru/C 催化剂在 $5.3\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下PATC的 NH_3 产率为 $2169\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比纯热催化下($319\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)活性提高了6.8倍[图9(a)];其中 R_{electron} 占比73.6%,占主导地位[图9(b)]。值得注意的是,热催化条件下 282°C 时未检测到明显氨生成,而热电子参与的反应在 $T_{\text{reaction}}=282^\circ\text{C}$ 时氨生成速率达 $369\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,甚至在 231°C 时仍有 $68\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。光热催化的实

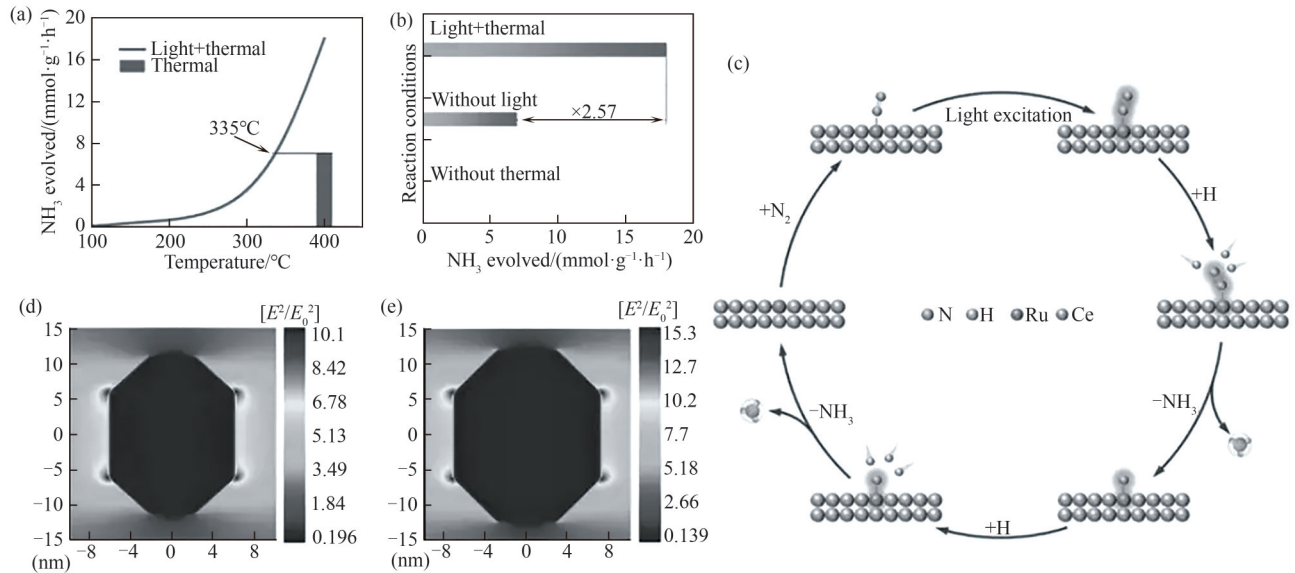


图8 (a) 不同温度下 Ru/CeO₂ 的 NH₃ 合成速率; (b) 以加热和光照作为控制因素的控制实验; (c) Ru/CeO₂ 上 NH₃ 合成反应路径示意图; 在 300 nm 光照下 (d) CeO₂ 和 (e) Ru/CeO₂ 的电场强度增强空间分布^[79]

Fig.8 (a) NH₃ yield synthesis rate under different temperatures for Ru/CeO₂; (b) control experiments with heating and light as control factors; (c) schematic diagram of NH₃ synthesis reaction pathway on Ru/CeO₂; the spatial distribution of electric field intensity enhancement in (d) CeO₂ and (e) Ru/CeO₂ under 300 nm irradiation^[79]

际温度比纯热催化低约 70°C, 表明热电子效应使 Ru/C 催化剂在温和条件下高效运行。5.0 W·cm⁻² 光照下, 活化能 (E_a) 从纯热催化的 126.0 kJ·mol⁻¹ 降低至 54.9 kJ·mol⁻¹ [图 9(c)], 并且 N₂ 的反应级数从 1.03 降为 0.65 [图 9(d)], 表明光生热电子注入可通过促进 N₂ 活化显著降低合成氨的反应能垒。另外, H₂ 的反应级数从 -0.13 增加为 0.29 [图 9(e)], 表明 H₂ 吸附对热催化 NRR 起抑制作用, 而对光热催化起促进作用, 因光热合成氨中 H₂ 通过向 Ru 的电子转移猝灭光生空穴, 提升热电子分离效率, 进而促进氨生成。通过同位素交换实验、原位拉曼及 DFT 计算协同验证发现: 一方面, 与 Ru 费米能级处的 d 轨道电子相比, 光生热电子更易进入 Ru—N 的反键轨道, 促使 Ru—N 键弱化; 另一方面, 热电子可注入 N₂ 的未占据 d-π 反键轨道, 有效削弱 N≡N 键, 最终显著降低 N₂ 解离与 N⁺ 氢化的反应能垒 [图 9(f)~(h)]。此外, 热电子注入可抑制碳载体甲烷化, 使催化剂在 1000 h 内保持优异的运行稳定性。

1.3.2 光驱动的热催化 (PDTC) 合成氨 PDTC (photo-driven thermocatalysis) 合成氨可定义为全光谱太阳能诱导产生的热效应是反应的主要驱动力, 不需要除太阳光以外的其他能源供应, 而光是通过催化剂的光热转化或聚光集热手段将反应温度升高至热催化所需的初始反应温度, 实现太阳光经由热能间接

驱动热催化反应发生, 获得和单一热催化相同或更高的催化活性 (即 $A_{PC} \rightarrow 0$ 且 $A_{PDTC} \geq A_{TC}$)^[80-81]。PDTC 的反应过程与 PATC 基本一致, 区别在于 PDTC 中太阳光是反应的唯一能量来源, 而 PATC 可通过外部电加热维持反应所需温度。为此, PDTC 的关键在于催化剂的光热转化能力。通常, 光热转化主要来源于金属纳米结构的等离子体局域加热、半导体非辐射弛豫及碳基材料和部分有机聚合物的分子热振动。

Zhang 等^[56] 提出将 Ru 与丰富局域电子态的 TiO_{2-x}H_x 结合, 通过等离子体杂化作用增强 Ru 的局域表面等离激元共振 (LSPR) 效应, 实现 300 W 氙灯照射下 K/Ru/TiO_{2-x}H_x 催化剂温度自发升高至 360°C, NH₃ 的生成速率最高达 112.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是相同温度下热催化活性的 2 倍 [图 10(a)、(b)]; 活化能从 86 kJ·mol⁻¹ 降低至 65 kJ·mol⁻¹。FDTD 模拟与机理分析表明, 光照下 Ru 附近局域电磁场增强 ($|E/E_0|^2$) 约 6 倍 [图 10(c)], 且 TiO_{2-x}H_x 的低导热性可实现热量在 Ru 处局部聚集维持稳定性 [图 10(d)], 从而构建双机制合成氨体系, 即除了 Ru 激活的 N 与其表面的 H 原子反应外, 还可通过 Ru 活化的 N⁺ 与 TiO_{2-x}H_x 表面的 H_{inc} 反应生成 NH₃, 且能避免 Ru 因 H 过度吸附导致的 H₂ 中毒 [图 10(e)]。

众所周知, 合成氨反应在逐步升高的温度 (350~550°C) 下动力学更有利^[82]; 但温度升高会使这

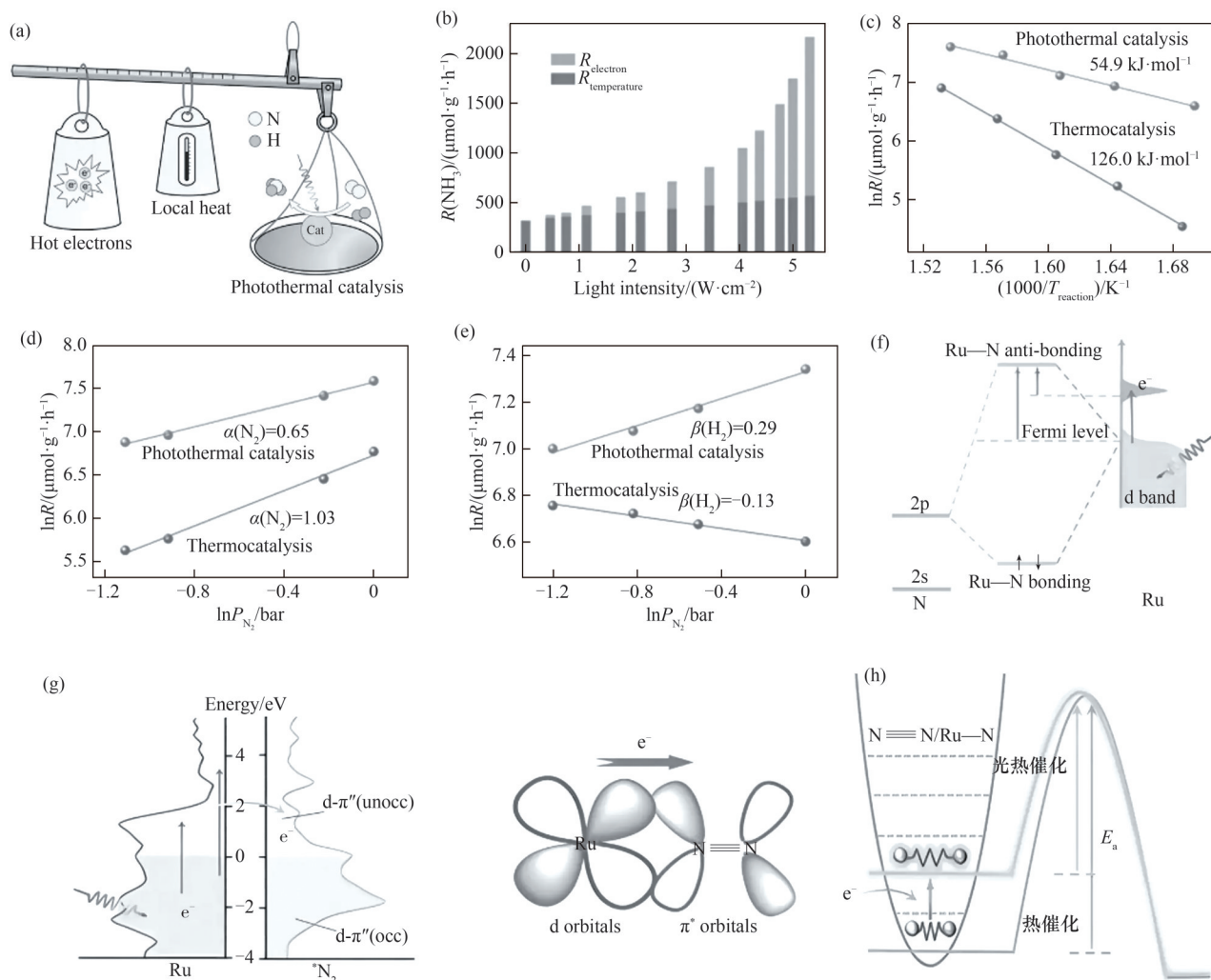


图9 (a) 催化剂光照时热电子和局部加热的贡献示意图;(b) 表观温度为 350°C(0.1 MPa, N₂/H₂ 体积比 1/3)时,不同光强下光诱导热电子(R_{electron})和实际反应温度($R_{\text{temperature}}$)对 PATC 氨生产速率的贡献;(c) 阿伦尼乌斯图;反应对(d) N₂和(e) H₂分压的依赖性;(f) N*与钌相互作用的混成分子轨道图;(g) Ru 的三维轨道和 N₂*轨道的分波态密度和从 Ru 到 N₂*的热电子转移过程的分子轨道图;(h) 热电子介导的氮气解离和 NH_x*氢化能垒降低原理图^[55]

Fig.9 (a) Schematic diagram illustrating the contributions of hot electrons and local heating during catalyst irradiation; (b) Photo-thermo-catalytic ammonia production rate contribution from R_{electron} and $R_{\text{temperature}}$ as a function of light intensity at $T_{\text{apparent}} = 350^\circ\text{C}$ [0.1 MPa, N₂/H₂ (volume ratio = 1/3)]; (c) Arrhenius plot; Dependences of NH₃ production rates on the partial pressures of (d) N₂ and (e) H₂; (f) Hybrid molecular orbital diagram of adsorbed nitrogen interacting with Ru; (g) Partial density of states for the 3d orbitals of Ru and π^* orbitals of adsorbed N₂* and the hot electron transfer process from Ru to adsorbed N₂*; (h) Schematic illustration of hot-electron-mediated energy barrier reduction for N₂ dissociation and NH_x* hydrogenation^[55]

一典型的放热反应向逆反应-氨分解方向移动,从而显著降低出口氨浓度[图 11(a)]。由于动力学和热力学所需温度的矛盾性,热催化的氨产率无法超过热力学平衡极限下的低平衡氨浓度。为了打破该限制,Zhang 等^[83]于 2019 年创新性地提出了一种光驱动下基于等离激元的双温区催化(DTZC)策略[图 11(b)]。该策略利用 LSPR 效应的纳米项链状 Fe 作为“高温区”,在聚光照射下(光强 50~102.4 kW·m⁻²

时对应 270~550°C)实现氮气解离;同时,利用热导率低的 TiO_{2-x}H_y形成“低温区”,促进 Fe 上溢出 N 物种的连续加氢步骤。这种局部温差(LTD; $T_{\text{Fe}}-T_{\text{Ti}}$)机制突破了热力学平衡限制,实现了高速率、高产率的合成氨[图 11(c)]。在 102.4 kW·m⁻²光照下, TiO_{2-x}H_y/Fe 催化剂的表观温度达 495°C,局部温差高达 137°C, FDTD 模拟从理论上揭示了 TiO_{2-x}H_y/Fe 中这种不均匀的温度分布情况[图 11(d)~(g)]。在 1 atm

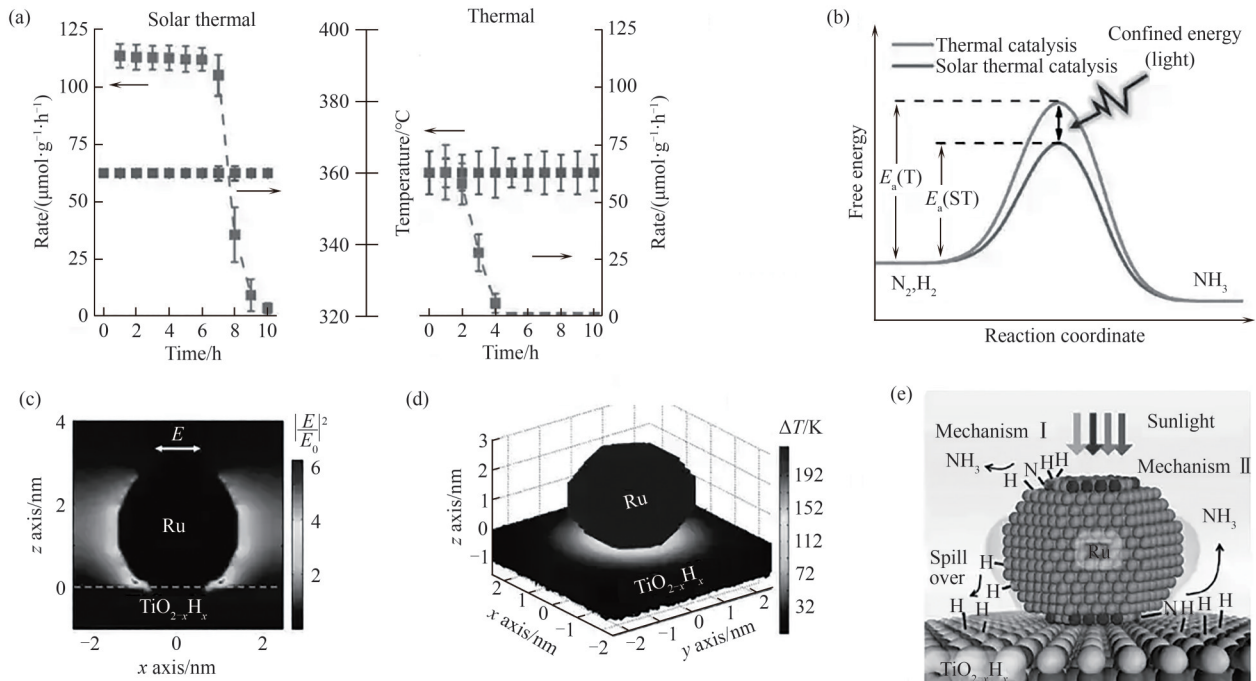


图10 (a) K/Ru/TiO_{2-x}H_x热催化与PDTC合成氨速率对比;(b)热催化和PDTC之间的能量差示意图;(c)光照下相对于入射场归一化的二维近场强度分布;(d)波长λ=425 nm光照下负载型Ru团簇周围的三维温度分布;(e)双机制合成氨示意图^[56]

Fig.10 (a) Comparison of thermocatalysis rates for K/Ru/TiO_{2-x}H_x and PDTC ammonia synthesis; (b) Schematic diagram of the energy difference between thermocatalysis and PDTC; (c) Two-dimensional near-field intensity distribution normalized relative to the incident field under illumination; (d) Three-dimensional temperature distribution around a loaded Ru cluster under irradiation at wavelength λ=425 nm; (e) Schematic diagram of the dual-mechanism for ammonia synthesis^[56]

(1 atm=101.325 kPa)和10 atm下NH₃的生成速率分别为1939 μl·L⁻¹和19620 μl·L⁻¹,达到理论平衡极限的1.55和1.57倍,显著优于商用Fe基催化剂及单一组分材料(<175 μl·L⁻¹)。

同一时期, Liu等^[28]也证实,利用催化剂光热效应所产生和控制的温度梯度(∇T),通过∇T热力学泵作用可平衡NRR反应动力学和热力学相矛盾的温度需求,同时提升NRR的产物收率和反应速率。如图12(a)所示,填充3 mm比光穿透深度(<100 μm)更厚的催化剂(Ru-Cs/MgO),在光照下催化剂的光热效应促使上层温度(T₁)和下层温度(T₂)间形成负温度梯度(∇T=T₂-T₁),而在无光照仅电加热下形成正温度梯度[图12(b)、(c)]。图中T_e为等效催化剂温度。无光照T_e=333℃且∇T=+58℃时,氨合成速率为1530 μmol·g⁻¹·h⁻¹[图12(d)]。然而,使用455 nm蓝光LED分别以2.0 W·cm⁻²和4.7 W·cm⁻²照射时(T_e=333℃),氨合成速率分别提升了36%(2088 μmol·g⁻¹·h⁻¹, ∇T=-39℃)和192%(4464 μmol·g⁻¹·h⁻¹, ∇T=-184℃),证实光照产生的强负温度梯度显著提升了Ru-Cs/MgO的催化活性。在光照负∇T下,热泳力与

反应气体通过催化剂的流动方向一致,促使氮气在高温区高效解离后快速脱离,抑制氨分解逆反应的发生;并在低温区得到氮加氢产物,实现“高温氮气解离-低温活性氮加氢合成氨”的反应空间分离;无光照正∇T时,产物易在高温区滞留发生逆反应。这种由光照所带来的负温度梯度策略可普遍应用于提高其他放热反应在环境温度下的产率和反应速率,从而简化反应器设计,降低能源成本。

1.3.3 热辅助光催化(TAPC)合成氨 TAPC(thermo-assisted photocatalysis)可定义为光是触发反应的主要驱动力,而热辅助促进光催化性能的提升,从而获得比单一光催化更高的催化活性(即A_{TAPC}→0且A_{TAPC}>A_{PC})。热可以通过增加激发态反应物的相对数量、促进反应物的吸脱附过程以及加快电荷载流子的迁移和分离等途径提升光催化NRR活性。在TAPC合成氨过程中,其反应机制与传统光催化类似,基本过程包括光吸收、电荷分离,以及具有还原能力的光生电子,与催化剂表面N₂进行还原反应;具有氧化能力的空穴则氧化H₂O分子产生质子,用于N₂加氢质子化过程^[84-86]。具体涉及表4所示的

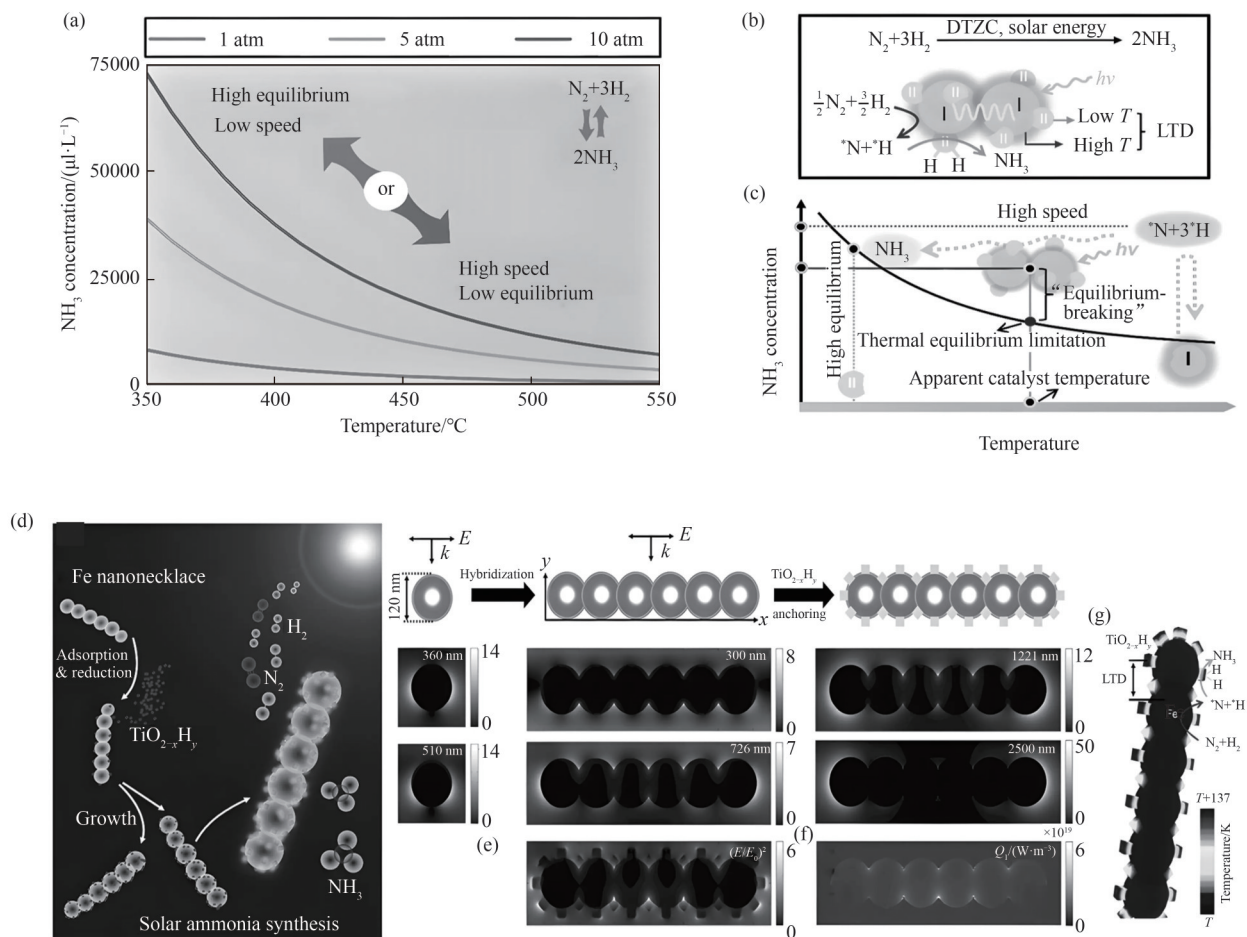


图 11 (a) 铁表面合成氨的热平衡(自下到上为 1、5、10 atm);(b) 双温区 PDTc 合成氨反应方案;(c) “超越平衡”反应性的可行性分析;(d) $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_y/\text{Fe}$ 用于双温区 PDTc 合成氨示意图;(e) 电场强度分布 ($|E/E_0|^2$);(f) 功率体积密度 (Q_v) 及(g) 入射波长 = 726 nm 时稳态非平衡温度分布^[83]

Fig.11 (a) Thermal balance of ammonia synthesis on iron surfaces (From bottom to top: 1, 5, 10 atm); (b) Dual-temperature-zone PDTc synthetic ammonia reaction scheme; (c) Feasibility analysis of “beyond equilibrium” reactivity; (d) Schematic diagram of $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_y/\text{Fe}$ for ammonia synthesis using dual-temperature-zone PDTc; (e) Electric field strength distribution ($|E/E_0|^2$); (f) Power-to-volume ratio (Q_v) and (g) Steady-state non-equilibrium temperature distribution at an incident wavelength of 726 nm^[83]

一系列反应,包括多步的质子-电子耦合转移(PCET),反应路径复杂且反应中间体多样。其中,第一步的电子转移到 N_2 (-4.16 V) 或质子辅助电子转移到 N_2 (-3.20 V) 所需的还原电势最大,即光生电子克服的能量势垒最大;而还原程度更高的 NRR 产物所需的还原电势均更小,表明第一步由 N_2 还原为 N_2H 的步骤为整个反应的速控步骤。另外,氢质子还原为 H_2 所需的还原电势仅为 0 V (vs RHE),且只涉及两步 PCET,而 N_2 还原生成 NH_3 的 PCET 多达 6 步,表明析氢的竞争反应比氮气还原更容易发生,使得 H^+ 向 N_2^* 的迁移速率也是决定 TAPC 合成氨性能的关键因素^[87]。为此,TAPC 合成氨催化剂通常需具备以下特点:一是带隙小且能带位置合适,能满足光吸收与固氮所需的电位;二是载流子迁移分离

能力强,适配多电子质子需求;三是与 N_2 间具有强电子授受作用,通过半导体向活性金属的电子转移,促使活性金属空轨道在接受来自 N_2 - σ 轨道上电子的同时,能持续不断地向 N_2 - π^* 反键轨道提供电子,从而实现 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的有效断裂。具有 LSPR 效应的金属及半导体 (TiO_{2-x} 、 MoO_{3-x} 和 Ti_3C_2 MXene 等) 均是构建高性能 TAPC 催化剂的理想组分。在实际应用中,通常通过异质结构、缺陷工程及表面微环境改性等策略,对上述材料进行定向优化改性以提升催化性能^[88-90]。

Tang 等^[60]设计了一系列 Ti_3C_2 MXene 基异质结构催化剂用于 TAPC 合成氨[图 13(a)]。MXene 优势显著:一是其大的二维光吸收截面与类金属载流子浓度可实现全光谱吸收及强 LSPR 效应,产生的热

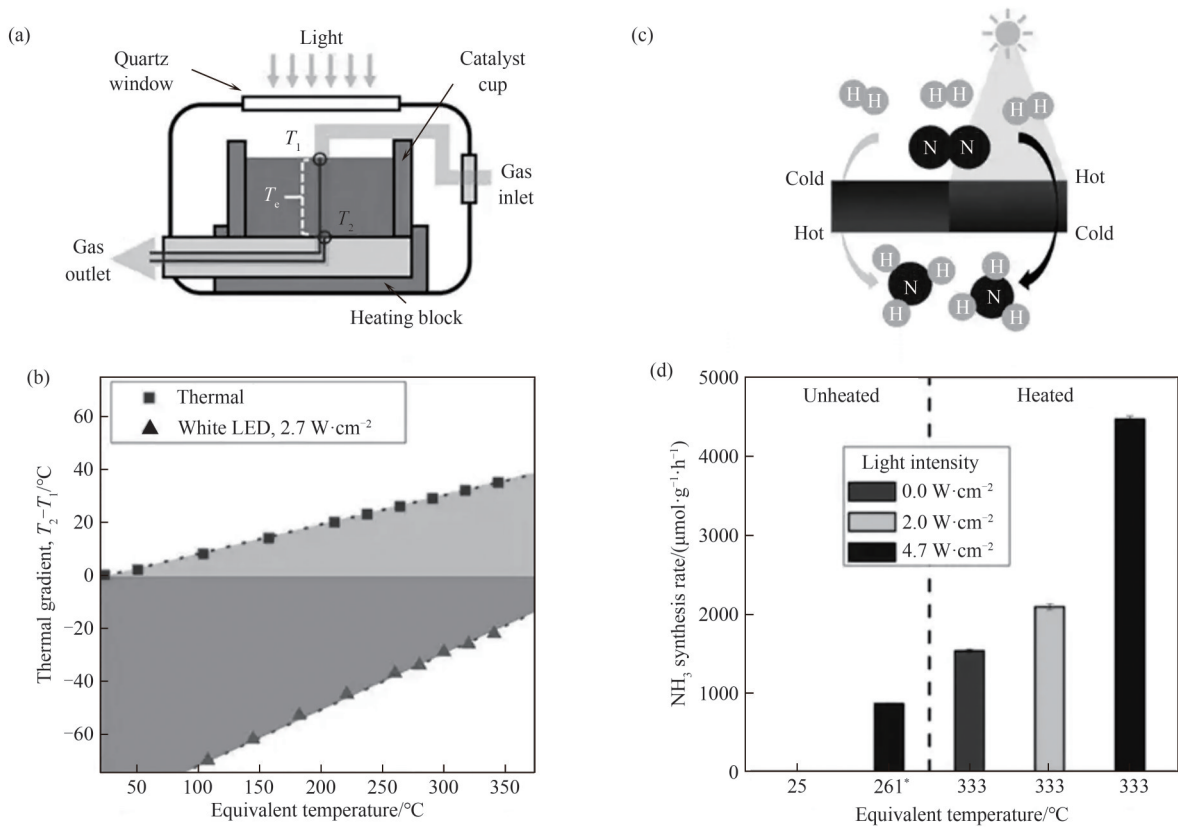


图 12 (a),(c)温度梯度下的反应示意图(浅色阴影表示气体流动路线);(b)加热和光照($2.7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)下的温度梯度;(d)在黑暗和光照下 NH_3 合成速率^[28]

Fig.12 (a),(c) Schematic diagram of reaction under temperature gradient (dark shading indicates gas flow path); (b) Temperature gradient under heating and illumination ($2.7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, green triangles); (d) NH_3 synthesis rate under dark and light conditions^[28]

表 4 TAPC 合成氨的关键反应步骤及相应的还原电位

Table 4 Key reaction steps in TAPC ammonia synthesis and corresponding reduction potentials

序号	反应	E_0/V
1	$H_2O + 2h^+ \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$	0.81 ^①
2	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.42 ^①
3	$N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$	-4.16 ^①
4	$N_2 + H^+ + e^- \rightarrow N_2H$	-3.20 ^①
5	$N_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2H_2$	-1.10 ^②
6	$N_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_4$	-0.36 ^①
7	$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+$	-0.23 ^①
8	$N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$	0.55 ^①

①还原电势 E_0 相对于标准氢电极 (NHE), pH=7。

②还原电势 E_0 相对于可逆氢电极 (RHE)。

量与高能载流子有望突破 NRR 反应的高能垒;二是其表面 Ti 空位可诱导高分散活性金属,提升催化活性。该团队曾合成仿生物固氮酶结构:以双金属 $UiO-66(Zr-Fe)$ 模拟 F 簇供电子, MXene 模拟 P 簇传递载流子,表面 Ti 空位锚定的 Fe 位点模拟 FeMo 辅因子促进 N_2^* 的产生并向 $N \equiv N$ 反键轨道注入电子。

$100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下,体系自升温至 74.5°C ,氨生成速率达到 $133.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,为单独光催化的 1.4 倍 [图 13(b)];且低温热无法激活 NRR 反应,但室温光照可产生氨,当光致升温至 80°C 时 TAPC 速率分别为纯光催化和热催化的 1.4 倍和 51.8 倍,证实了光主导-热辅助协同机制。原位红外表明, TAPC 中 NRR 沿缔合交替加氢路径进行 [图 13(c),(d)]。此外,该团队合成的 $Fe-MoO_{3-x}/MXene$ 催化剂 [图 13(e),(f)] 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下, $Fe-MoO_{3-x}$ 中的空穴可与 H_2O 反应生成 H^+ 和 O_2 。因 MoO_{3-x} ($\Phi=6.6 \text{ eV}$) 与 MXene ($\Phi=3.95 \text{ eV}$) 功函数 (Φ) 的差异,二者界面处形成内建电场与肖特基势垒,促使 MXene 中的光生电子迁移至 $Fe-MoO_{3-x}$ 的导带,以满足 N-H 键耦合过程中的多电子需求。另外,杂化 LSPR 效应可提升载流子能量与体系温度,增强催化剂的氧化还原能力与反应动力学; N_2 -TPD 证实氧空位与 Fe 位点可强化 N_2 活化。该催化剂在光照下可自升温至 65.9°C ,产氨速率达 $87.1 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,高于室温下的 $73.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

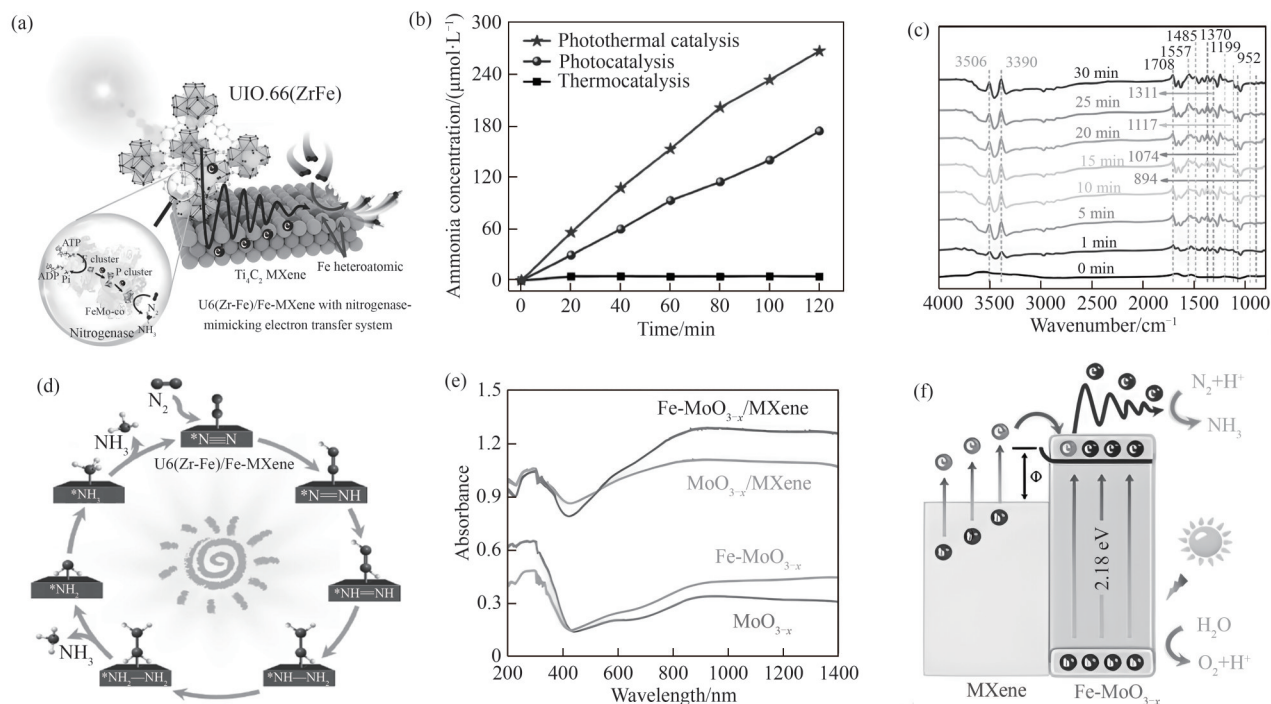


图 13 (a) U6(Zr-Fe)/Fe-MXene 催化剂示意图; (b) 不同反应条件下 NRR 性能对比; (c) 原位 DRIFT 光谱图; (d) TAPC 下 NRR 反应路径示意图; Fe-MoO_{3-x}/MXene 催化剂的 (e) UV-vis-NIR DRS 吸收光谱图和 (f) TAPC 合成氨反应作用机制示意图^[60]

Fig.13 (a) Schematic diagram of the U6(Zr-Fe)/Fe-MXene catalyst; (b) Comparison of NRR performance under different reaction conditions; (c) *In-situ* DRIFT spectrum; (d) Schematic diagram of NRR reaction pathway under TAPC; Fe-MoO_{3-x}/MXene catalyst's (e) UV-vis-NIR DRS absorption spectrum and (f) schematic diagram of the mechanism for TAPC ammonia synthesis^[60]

值得关注的是,上述团队及 Li 等^[91]均提出利用太阳能驱动界面水蒸发(SDIWE),可使传统的气-液-固(GLS)三相催化体系转变为气-汽-固(GVS)两相,通过克服三相体系下的水致光衰减、差的氮气溶解度和扩散速率、受限的光热转化等一系列问题,实现两相体系下热对光催化 NRR 反应速率的进一步提升。2024 年 Xue 等^[65]采用四种不同的模式对不同催化环境下的 NRR 反应活性进行比较,包括: (1)将涂覆 TiO₂粉末的过滤膜作为催化层置于水溶液最下层(subface),如图 14(a)~(d)所示; (2)将催化层置于水溶液上方,并用棉线将水输送到催化层(SDIWE); (3)将催化层置于水溶液上方无棉线(top); (4)将制备的 TiO₂粉末均匀分散于水溶液(suspension)。在辐照度为 3.0 kW·m⁻²时,SDIWE 体系的温度高于 subface 和 top,且其在四种模式中 NH₃ 的产率最高,为 1.732 μmol·h⁻¹[图 14(e)]。这主要由于升高的温度可通过增加氨水分解为氨气(NH₃·H₂O→NH₃↑+H₂O)的速率,降低氨气在水中的传输阻力,水由液态向气态转变利于 TAPC 下 N₂还原为 NH₃。SDIWE 体系下 TAPC 合成氨的机制[图 14(f)]为:光照下的光热效应加速了界面处水的蒸发和氨水

的分解,氨水的快速分解促进了液态水中 NH₃的光催化生产;且水分子在气-固两相环境中的吸附过程要比在液-固-气三相环境中的吸附更容易,从而促进 N₂与气态水光催化转化为氨气。

2025 年, Tang 等^[60]开发了石墨相氮化碳耦合铁分散的 MXene 气凝胶催化剂(A-CN/Fe-MXene)用于 GVS 两相体系。在 100 mW·cm⁻²光照下, GVS 体系使催化剂温度自发升至 81.8℃[图 15(a)~(c)], 远高于其分散在水中(GLS 体系)的 35.4℃, 有效克服了水体对光的衰减作用及热耗散问题, 因此 GVS 体系下的氨合成速率最高达 238.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 显著优于 GLS 体系(122.5 μmol·g⁻¹·h⁻¹)[图 15(a)~(c)]。值得关注的是, 水蒸气含量对催化活性具有重要影响: 在低湿度(RH=5%)时几乎无活性, 表明质子供应不足会阻碍氮分子氢化; 活性在 RH=60% 时达到峰值, 说明 GVS 体系在提供充分光照和热环境的同时, 也创造了以 N₂为主体、质子适度分散的高效反应微环境。其中, CN 负责产生光生电子-空穴对, 其中空穴氧化水提供 H⁺, 电子则迁移至 MXene; 二者间存在的肖特基势垒抑制电子反向迁移, 促进电荷分离。MXene 凭借 LSPR 效应将光子转化为热,

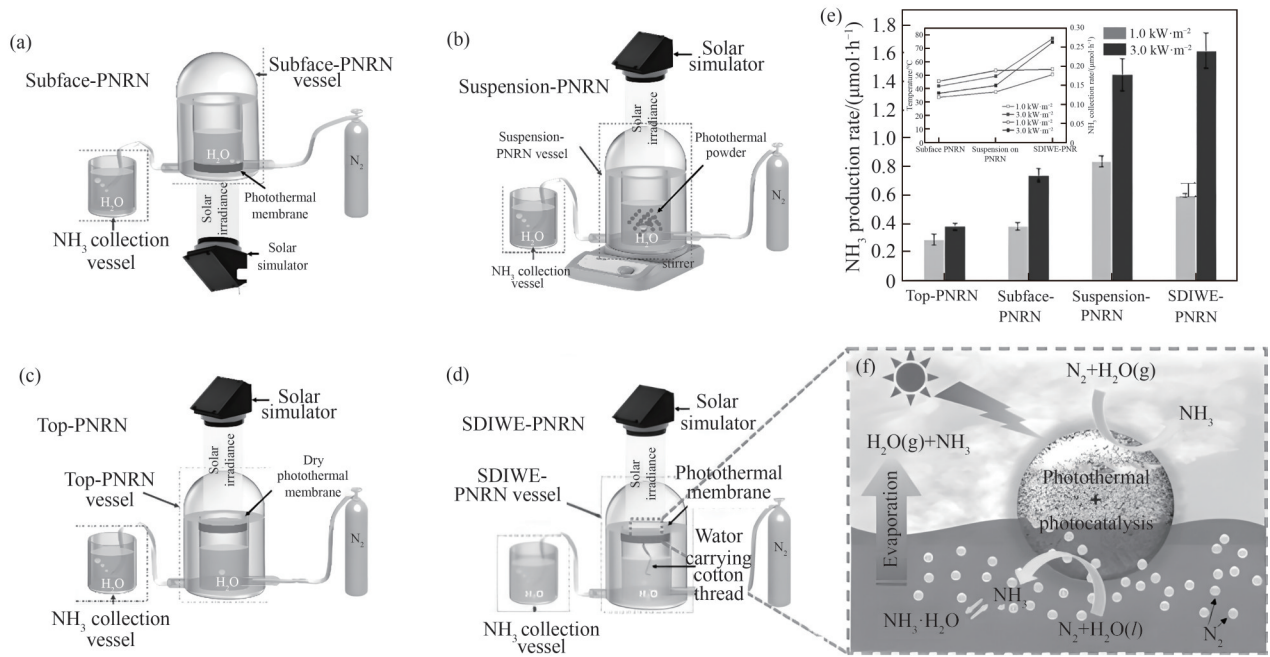


图14 (a)~(d) 四种NRR反应模式示意图;(e) 四种NRR反应模式下的氨合成速率(插图为不同模式下的反应体系温度); (f) TAPC合成氨反应机制示意图^[65]

Fig.14 (a)—(d) Schematic diagram of four NRR response patterns; (e) Ammonia synthesis rates under four NRR reaction modes (Illustration shows reaction system temperatures under different modes); (f) Schematic diagram of the TAPC ammonia synthetic mechanism^[65]

激发高能载流子,并通过Fe位点向N₂反键轨道注入电子,有效断裂N≡N键并促进加氢。Fe-MXene的热振动还可驱动NH₃脱附,实现活性位点的循环利用。FDTD模拟显示,界面处(CN/MXene、MXene/Fe)电场显著增强,Fe附近电场强度最高(0.080),证实光生电子沿CN→MXene→Fe路径迁移,并在Fe位点富集,从而高效促进N₂活化与还原[图15(d)、(e)]。

2025年Zeng等^[59]提出利用天然海水替代纯水作为NRR反应的质子源,不仅可规避淡水资源的消耗,而且能够改善反应动力学和整个体系的稳定性[图16(a)]。Ru掺杂的钡钽氧氮化物(BaTaO₂N)在光照240℃纯水中,氨生成速率为4194 μmol·g⁻¹·h⁻¹,而在天然海水中速率提高了约40%[5869 μmol·g⁻¹·h⁻¹,图16(b)],这主要归因于热促进下海水中盐离子所引发的电解质辅助极化效应,具体为[图16(c)]:光照下电子和空穴发生电荷极化,分别聚集于Ru和BaTaO₂N,海水中的盐离子(如Na⁺和Cl⁻)通过静电引力吸附在催化剂的不同位点,进一步促进光生载流子分离。N₂与Ru上的电子相互作用,弱化N≡N使N更易质子化;O₂在BTON形成并留下氧空位(O_vs),在高温的作用下O_vs可通过周围水分子或从下层迁移的氧来补充。此外,水中的质子也可从Ru中捕获

电子与NRR反应形成竞争,当温度超过240℃时,由于质子浓度更高且N₂^{*}减少,导致NRR速率下降。

1.3.4 光热共催化(PTCC)合成氨 PTCC(photo-thermal co-catalysis)可定义为光和热共同作为触发反应的驱动力,其中光直接驱动光催化NRR反应发生,热直接驱动热催化过程发生,从而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(即A_{pc}>0和A_{tc}>0且A_{PTCC}>A_{pc}+A_{tc})^[9,92-94]。PTCC的催化剂通常需同时具备光催化和热催化活性,以在更低温度下合成更多氨的同时提高光催化合成氨的选择性。Wang等^[95]报道的Ni/TiO₂催化剂在光热共同作用时NH₄⁺信号明显强于纯热催化(400℃,0.1 MPa)和纯光催化反应,直接证明加热和可见光的共同作用更能促进氨的产生。

Bai等^[67]开发了一种基于钒取代的多金属氧酸盐(PMo₁₀V₂)与铁-聚多巴胺(Fe-PDA)复合的光热催化材料(PMo₁₀V₂@Fe-PDA),用于高效光热催化合成氨。在近红外光(808 nm,1 W·cm⁻²)照射下,催化剂温度升高约13℃,达到39.1℃,氨生成量达181.1 μmol·L⁻¹,显著高于纯热(8.2 μmol·L⁻¹)和纯光催化(19.1 μmol·L⁻¹)条件。在该体系中,PDA凭借其π-π堆积结构及快速非辐射弛豫能力(约50 ps)

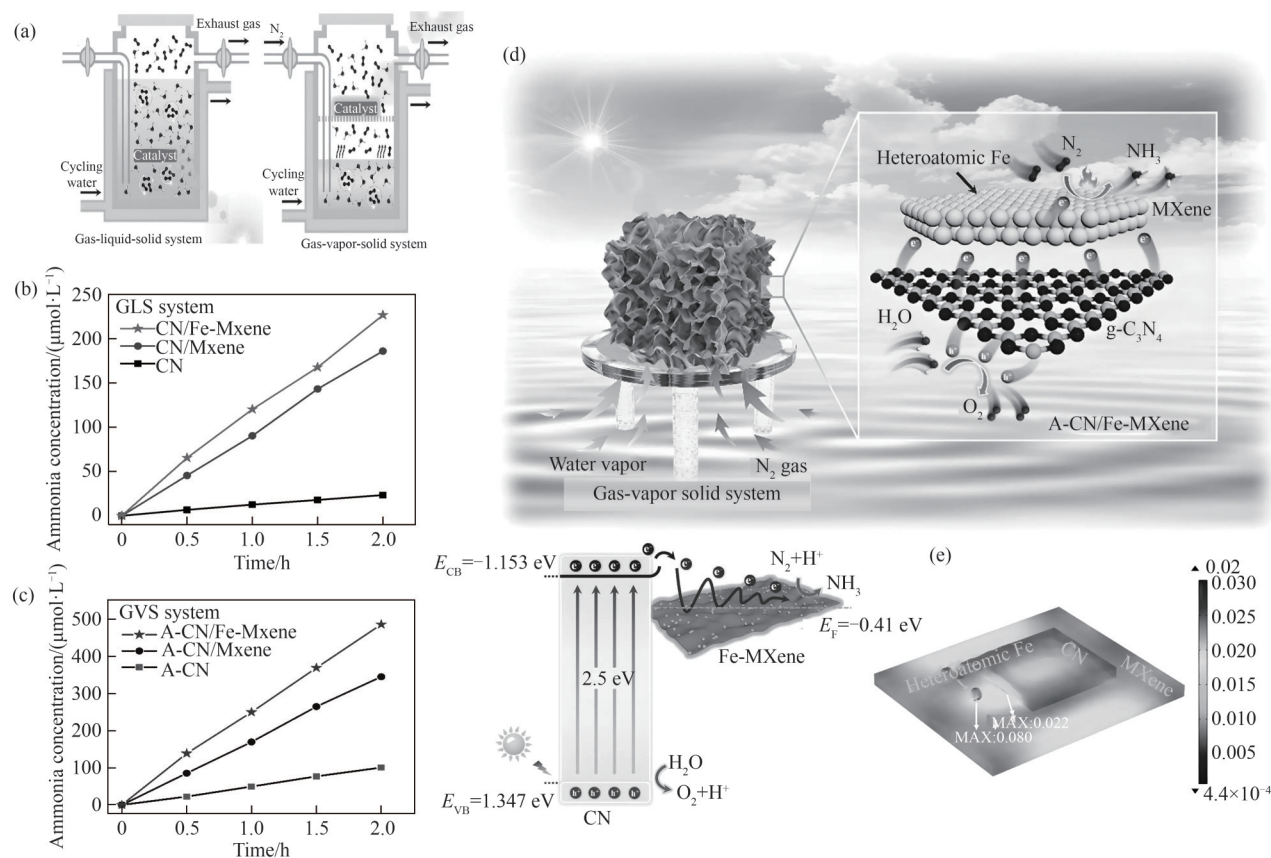
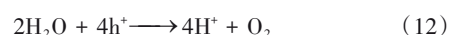
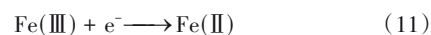
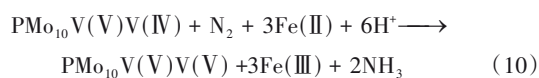
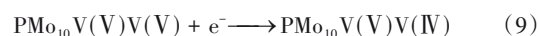


图15 AC-CN/Fe-MXene 催化剂在 GLS 和 GVS 体系中的(a) 光热催化 NRR 示意图及(b), (c) 光热催化氨合成曲线;(d) TAPC 合成氨反应机制示意图;(e) 3D 时域有限差分模拟图^[60]

Fig.15 AC-CN/Fe-MXene catalyst for GLS and GVS: (a) schematic of the photothermal catalytic NRR system and (b), (c) photothermal catalytic ammonia synthesis curves; (d) Schematic diagram of the TAPC ammonia synthesis mechanism; (e) 3D time-domain finite difference simulation diagram^[60]

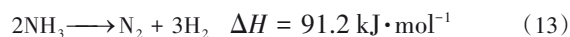
将光能转化为热能;Fe 离子不仅作为 N₂ 的吸附与活化位点,还可与 PDA 中的儿茶酚基团整合,通过配体-金属电荷转移(LMCT)降低带隙、增强电子转移及近红外吸收;多金属氧簇(POMs)则凭借其多金属空 d 轨道实现可逆、多步的电子转移,促进氮还原反应。在近红外光激发下[图 17(a),(b)],热电子由 Fe-PDA 转移至 PMo₁₀V(V)V(V),生成强还原性物种 PMo₁₀V(V)V(IV)[式(9)],后者与 Fe(II)共同通过空 3d 轨道强化 N₂ 吸附与配位,削弱 N≡N 键,进而与 H⁺ 反应生成 NH₃,同时 V(IV)重新氧化为 V(V),Fe(II)被氧化为 Fe(III)[式(10)]。Fe(III)又可被电子还原为 Fe(II)完成循环[式(11)],水则被空穴氧化释放 O₂[式(12)]。此外,Fe-PDA 作为光热转换中心产生局部高温,有效激活 N₂ 并加速其质量转移。V(V)/V(IV)与 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对的协同作用实现了 N₂ 的吸附、活化和电子转移,最终显著提升了光热协同催化合成氨的性能[图 17(c)]。



2 氨分解光热催化制氢技术

2.1 氨分解制氢过程

NH₃ 分解是一个典型的吸热过程,其焓变为 91.2 kJ·mol⁻¹。



氨分解反应包括氨的吸附、吸附氨的解离以及分解产物的解吸^[96-98]。首先,NH₃ 吸附在催化剂活性位点(*)上,形成吸附态的氨分子[NH₃^{*},式(14)];其次,NH₃^{*} 逐步脱氢,最终解离成 N^{*} 与 H^{*},即式(15)、式(16)、式(17)和式(18)。最后,N^{*} 与 H^{*} 经历结合、解离,最终脱附分别形成氮分子和氢分子,即

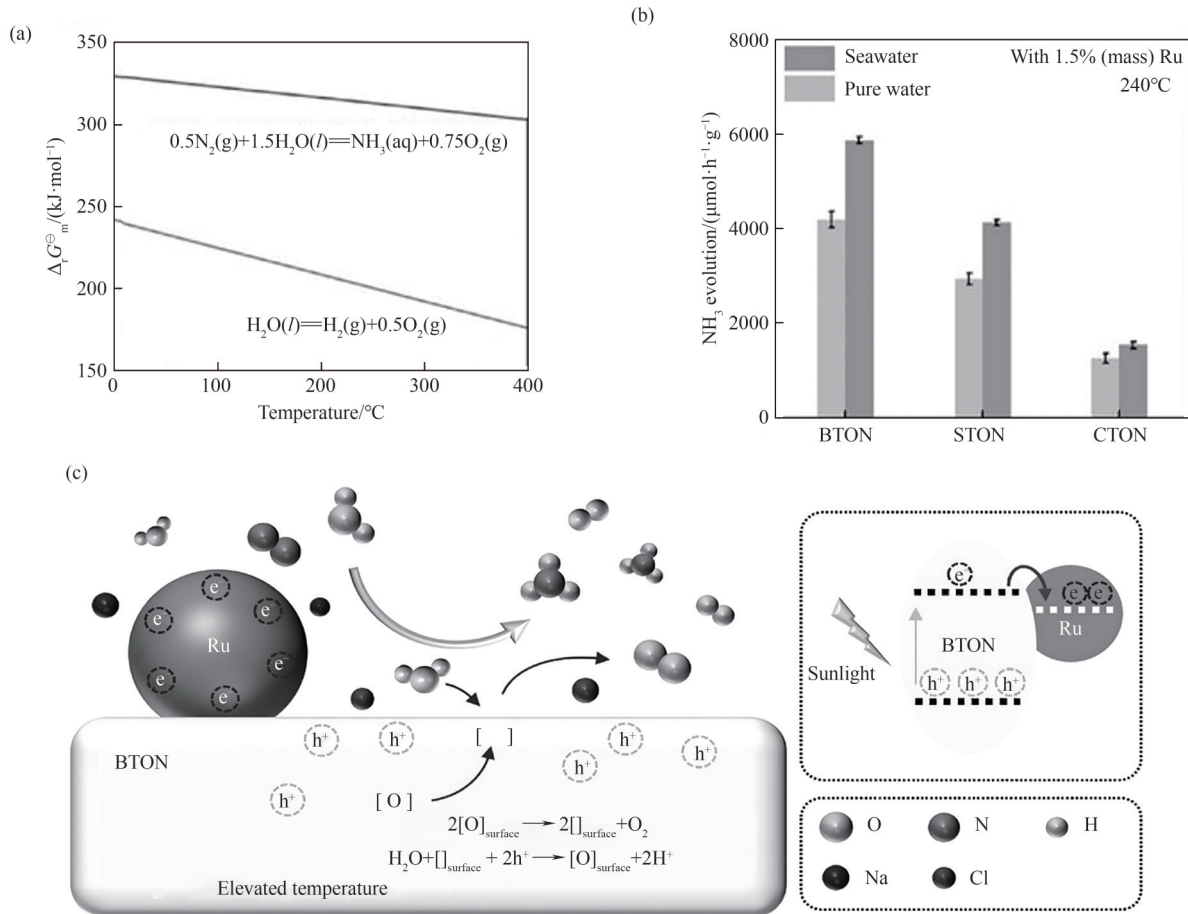
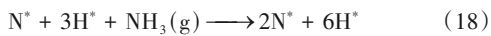
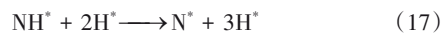
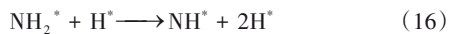
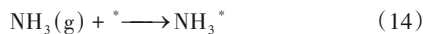


图16 (a) 氨合成和H₂O分解的吉布斯自由能变化的温度依赖性;(b) MTaO₂N(M=Ba、Sr和Ca)在海水和纯水中的性能对比; (c) Ru-BTON在海水中合成氨机制示意图^[59]

Fig.16 (a) Temperature dependence of Gibbs free energy changes for ammonia synthesis and water splitting; (b) Performance comparison of MTaO₂N (M = Ba, Sr, and Ca) in seawater and pure water; (c) Schematic diagram of Ru-BTON's mechanism for ammonia synthesis in seawater^[59]

式(19)和式(20)。



一般认为NH₃脱氢、N₂解吸,或以上两者均是决定氨分解制氢反应性能的速控步骤^[75]。但目前研究者们就此还没有达成一致的认识,这主要由于速控步骤高度依赖于催化剂的组成、形貌、电子结构等因素。

2.2 氨分解光热催化剂设计

氨分解光热催化剂设计的核心需聚焦全光谱能量利用与高效活性位调控。能量转化上,通过整

合多组分对太阳能进行分段利用:碳基材料、等离子体金属(Cu、Ru)可吸收长波可见光与近红外光产热,半导体(TiO₂、GaN、CeO₂)可吸收短波光产生载流子,避免单一材料电子-空穴对复合损耗^[99-102]。活性位点设计在于精准调控M—N键强度,以平衡N—H键断裂和N₂脱附效率,贵金属Ru因N—H结合能适中居“火山图”峰值,为性能标杆;非贵金属(Co、Ni)通过单原子化(如SA Ni/CeO₂)、助剂修饰(K、Ba)优化电子结构,多组分合金、过渡金属氮化物(Co₃Mo₃N)改性实现活性提升^[103-105]。此外,载体与助剂的选择至关重要,诸如碳基载体(MOF衍生物、MXene)增加活性金属分散并促进光热转化,碱性载体或助剂增强氨吸附、促进N—H键断裂;异质结构建形成肖特基势垒,提升载流子分离效率,协同强化光热催化效果,最终实现温和条件下氨分解制氢效率的显著提升^[106-109]。

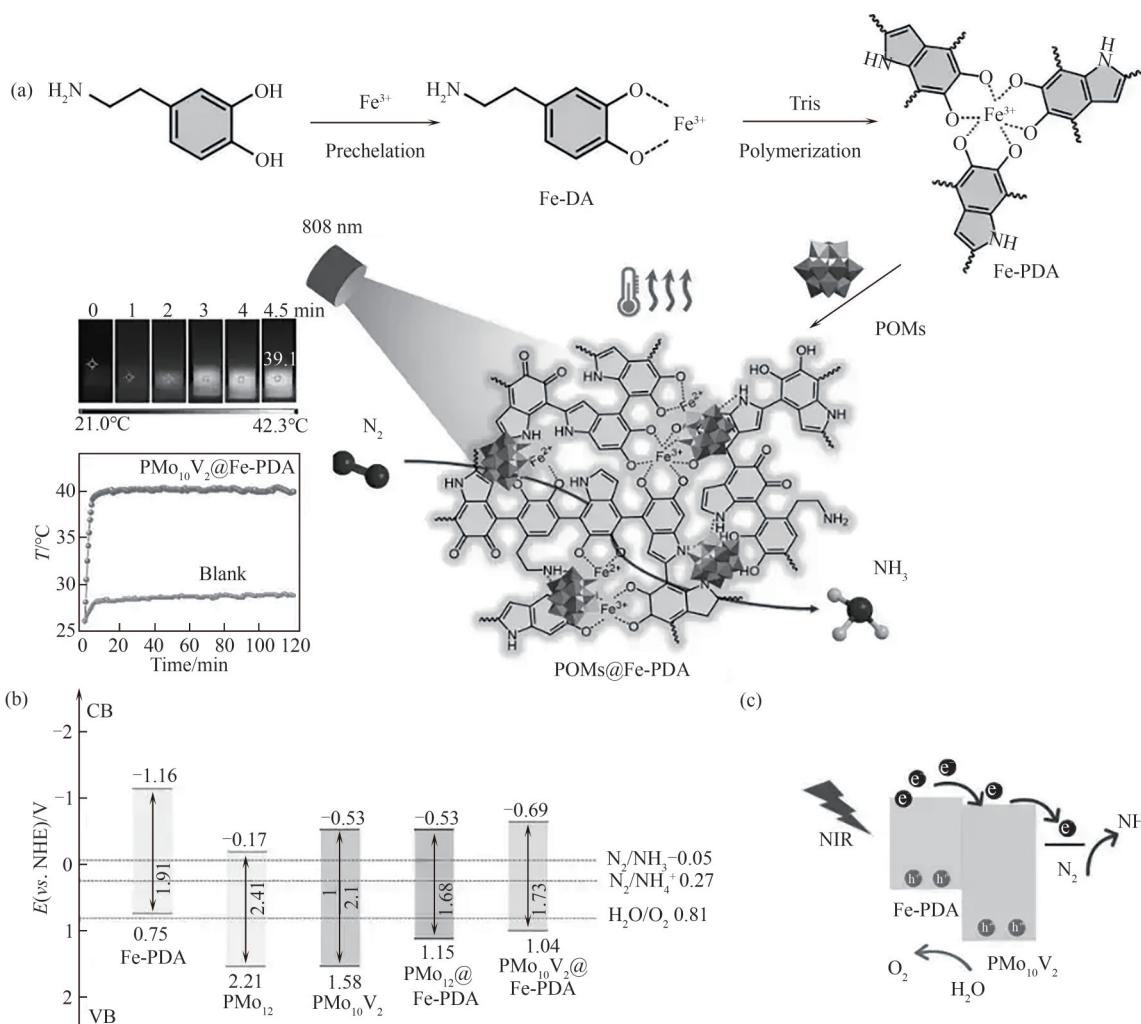


图 17 (a) POMs@Fe-PDA 及其在固氮反应中 PTCC 示意图(POMs 代表 H₅PMo₁₀V₂O₄₀ 或 H₃PMo₁₂O₄₀ 簇);(b) Fe-PDA、PMo₁₂、PMo₁₀V₂、PMo₁₂@Fe-PDA 和 PMo₁₀V₂@Fe-PDA 的能量图;(c) 近红外激光照射下 PMo₁₀V₂@Fe-PDA 上氮气还原的电子转移路径^[67]
 Fig.17 (a) Schematic diagram of POMs@Fe-PDA and PTCC in the nitrogen fixation reaction (POMs represent H₅PMo₁₀V₂O₄₀ or H₃PMo₁₂O₄₀ clusters); (b) Energy maps of Fe-PDA, PMo₁₂, PMo₁₀V₂, PMo₁₂@Fe-PDA, and PMo₁₀V₂@Fe-PDA; (c) Electron transfer pathways in nitrogen reduction on PMo₁₀V₂@Fe-PDA under near-infrared laser irradiation^[67]

2.3 氨分解光热协同机制分类

对于光热协同催化氨分解反应而言,其反应的基本步骤与热催化类似,主要包括以下三个步骤:(1)NH₃的吸附;(2)中间物种的表面反应;(3)反应产物 H₂、N₂的脱附。其中,步骤(2)中 N—H 键的断裂与(3)中 N₂脱附为决速步骤。因此,接下来将依据光辅助热催化、光驱动热催化、热辅助光催化和光热共催化四类,深入剖析不同机制下光热催化剂的设计策略及相应的反应路径。表 5 系统汇总了光热催化氨分解制氢领域具有代表性的催化剂种类、反应条件及催化活性相关核心数据。

2.3.1 PATC 氨分解制氢 PATC 氨分解制氢以热能为反应的主要驱动力,光照通过非热效应辅助降低反应能垒,是实现氨分解温度降低与效率提升的

重要途径。传统热催化氨分解需 500°C 以上高温以克服 N—H 键断裂与 N₂脱附能垒^[121],而 PATC 通过光照激发热电子、调控活性位点电子态,实现在更低温度下强化反应动力学^[104]。

Sun 等^[10]制备的 Ga 修饰碱性分子筛负载 Ru 纳米颗粒催化剂 Ru-S-1(GaOH),通过 GaOH 提升 Ru 活性中心电子云密度、分子筛规则孔道抑制 Ru 颗粒长大(粒径 < 3 nm,高分散),使 TOF=1 时热催化氨分解温度从传统 > 450°C 降至 430°C,1.2 W·cm⁻²光照下光热协同催化温度进一步降至 375°C;相同温度下,光热催化比纯热催化的 NH₃ 转化率高 15%、H₂ 产率高 4 倍[图 18(a)、(b)];同一温度下,TOF 值相应增加[图 18(c)];当反应温度 > 400°C 时,光的促进作用减弱,因高温下光源热效应占比降低,常规热能贡献

表5 光热催化氨分解催化剂种类和活性总结

Table 5 Summary of catalyst types and catalytic activities for photo-thermo-catalytic ammonia decomposition

分类	催化剂	反应条件	产氢速率/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	氨转化率/%	文献
PATC	Ru-S-1(GaOH)	400°C	40	5	[110]
		12 kW·m ⁻² , 400°C	110	17	
		450°C	100	12	
		12 kW·m ⁻² , 450°C	230	27	
PDTC	Cu-Fe-AR	352°C	0.06	—	[111]
		76.3 kW·m ⁻² , 352°C	466	—	
	Cu-Ru-AR	482°C	100	—	[112]
		96 kW·m ⁻² , 475°C	1200	—	
	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	420°C	208	36.5	[113]
		18 kW·m ⁻² , 420°C	472	84.8	
	Co@C-ZIF-L	33 kW·m ⁻² , 254°C	—	18	[114]
	Co@C-ZIF-67	33 kW·m ⁻² , 250°C	—	26	
	Co@C-MOF-74	33 kW·m ⁻² , 227°C	—	37	
	Fe@C	550°C	—	52	[115]
		46.5 kW·m ⁻² , 550°C	—	63	
	KCC-1-NH ₂ -Ru@C-K	35 kW·m ⁻² , 300°C	79.3	23	[116]
	SA Ni/CeO ₂	300°C	59.07	—	[117]
		1 kW·m ⁻² , 310°C	26.3	—	
	SA Co/CeO ₂	400°C	168.3	—	[118]
2 kW·m ⁻² , 400°C		45	—		
Ru NPs/GaN NWs/Si	409.7°C	3.09	—	[119]	
	50 kW·m ⁻² , 409.7°C	3070	—		
K-Co ₃ Mo ₃ N	Xe灯, 500°C	96.53	86.5	[120]	
TAPC	Cu-TiO _{2-x} -CPTC	15 kW·m ⁻² , 93°C	6.44	—	[21]
PTCC	—	—	—	—	—

增加。UPS显示纯热下400°C才出现H原子信号,而光热下100°C即检测到H原子(对应1 eV峰),证明光照可促进低温氨分解[图18(d)、(e)];另外,活化能测试显示光热(57.8 kJ·mol⁻¹)比纯热(60.8 kJ·mol⁻¹)低,氨分压与反应速率关系无显著变化,证明光照不改变反应路径[图18(f)];DRIFTIR显示光热条件下,NH/NH₂的N—H振动(1560、1214 cm⁻¹)与纯热接近,但H原子振动(1847 cm⁻¹)和N≡N振动(2046 cm⁻¹)显著增强,证实光照可削弱N—H键、促进H原子结合与N₂生成[图18(g)、(h)]。DFT与表征结合表明,H原子结合是氨分解的限速步骤,光照通过加速N—H键断裂和H原子结合来提升活性。

2.3.2 PDTC 氨分解制氢 PDTC氨分解制氢是当前光热协同氨分解机制中研究最广泛的类型,其核心优势在于以全光谱太阳能为唯一能量来源,通过“光热转化升温+非热效应降能垒”的协同作用突破

传统热催化的局限^[122-124]。PDTC通常围绕两大关键活性提升路径:一是借助等离子体金属(Cu)、碳基载体(MOF衍生物)等强化光热转化,快速将催化剂升温至氨分解所需温度区间;二是利用光生热载流子调控活性位点电子态,或削弱N—H键能垒、加速N₂脱附,或缓解H原子对活性位点的占据,从而在无外部能源输入的情况下实现高效制氢^[125-126]。这一特性使其在实际太阳光利用场景中的应用潜力显著,已有多个团队通过反应器与催化剂的合理设计实现了太阳光驱动的氨分解制氢,具体研究成果与机制分析如下。

Halas等^[112]设计合成了由等离激元纳米颗粒(如Cu、Ag、Au)与铂族金属(如Ru、Pt)组成的天线-反应器(antenna-reactor, AR)复合物,其中Cu-Fe-AR和Cu-Ru-AR在氨分解制氢中均展现出极佳的催化活性。其中,Ru或Fe作为NH₃吸附与解离的有效

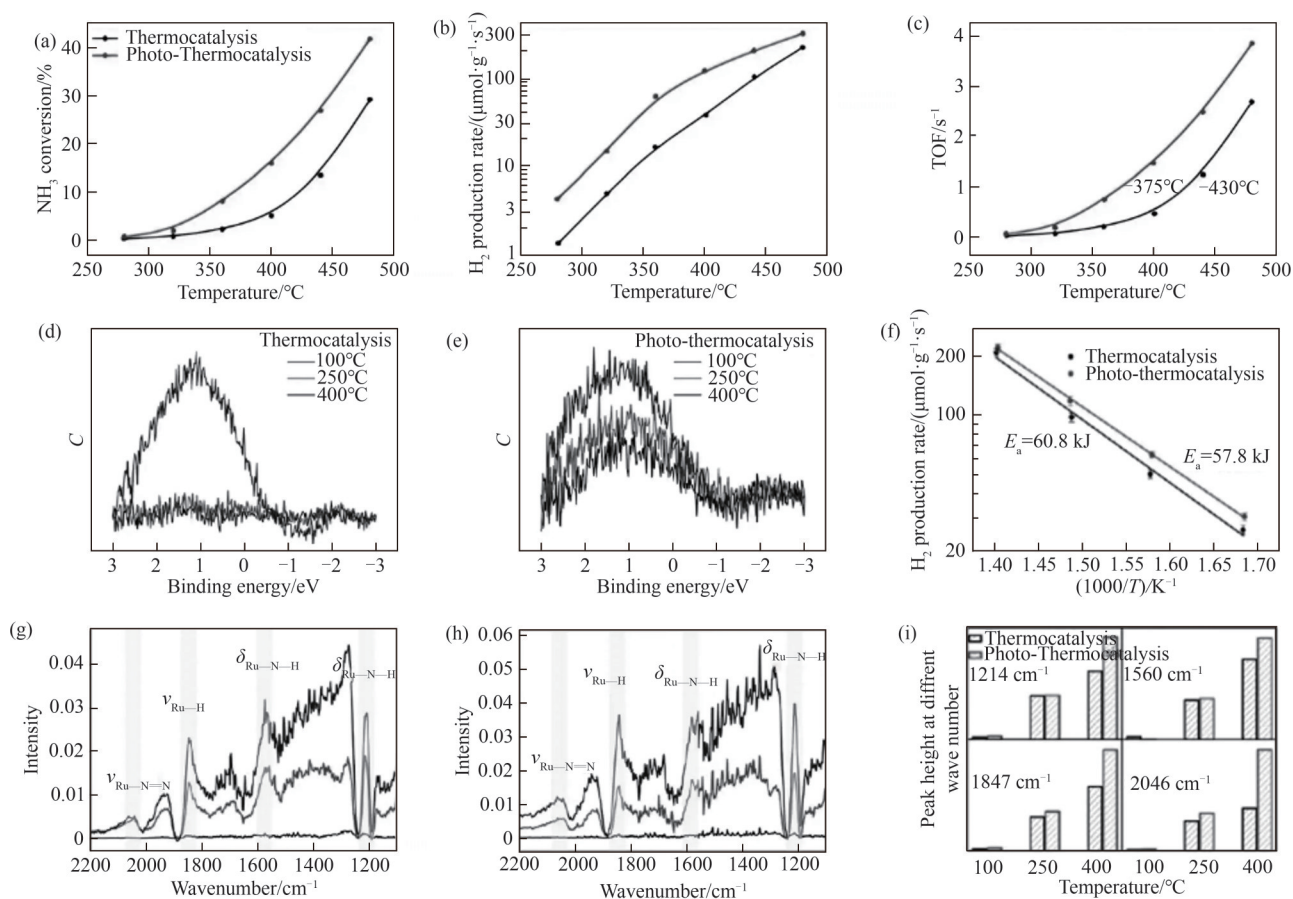


图 18 光热(上)与热(下)条件下的(a) NH_3 转化率, (b) H_2 生成速率, (c) Ru-S-1(GaOH)催化反应的 TOF 值; Ru-S-1(GaOH)在(d) 热催化和(e) 光热催化下与 NH_3 相互作用的 UPS 光谱(自下而上: 100、250、400 $^\circ\text{C}$); (f) NH_3 分解反应的活化能; (g) 热催化和(h) 光热催化下 NH_3 分解的原位 DRIFTS 分析; (i) 纯热条件与光热条件下不同波数处峰高随温度的变化^[110]

Fig. 18 Under light-heat (upper) and heat (lower): (a) conditions NH_3 conversion; (b) H_2 production rate; (c) TOF for the reaction catalyzed by Ru-S-1(GaOH); UPS spectra from Ru-S-1(GaOH) at various stages of interaction with NH_3 under (d) thermocatalysis and (e) photo-thermo-catalysis (from bottom to top: 100, 250, 400 $^\circ\text{C}$); (f) activation energy of NH_3 decomposition reaction; *in situ* DRIFTS analysis of NH_3 decomposition under (g) thermocatalysis and (h) photothermocatalysis; (i) variation of peak height with the temperature at different wavenumbers under pure thermal and photothermal conditions^[110]

反应活性位点, 而 Cu 作为天线将吸收的太阳光转化为反应所需热量, 并通过局域表面等离子激元的非辐射衰减产生热载流子(高能电子/空穴), 对 Ru-N 键进行激活以显著降低反应能垒、提升催化活性。2018 年该团队利用 Cu-Ru-AR 在 $9.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照且无外部加热下, 催化剂温度可达 475.4°C , 氨分解产氢速率为 $1200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 关灯后反应速率降至测量噪声水平, 证明该活性源于光照而非催化剂本身的热活化[图 19(a)]; 相同温度无光照时热催化速率比 PDTTC 催化低 1~2 个数量级, 排除了光热加热对催化活性的主导作用[图 19(b)]。反应 E_a 的测试结果显示其具有波长和光照强度依赖性: 无光照时 $E_a = 1.21 \text{ eV}$, 在 550 nm (Cu-Ru-AR 的 LSPR 频率) 光照下, E_a 降幅最大降至 0.35 eV , 且随着光照强度的升

高 E_a 持续降低[图 19(c)]。已知反应的 E_a 是由速控步骤(RDS)活化能($E_{a-\text{RDS}}$)、生成 RDS 中所涉及物质的步骤的焓及清除反应中间体占据的活性位点所需的焓三部分组成[图 19(d)、(e)]; 热催化下反应的 RDS 是 N_2 缔合脱附, 因此时反应对 NH_3 分压反应级数 $n=0.03$, 即活性位点被 N 占据, NH_3 浓度基本不影响产氢速率; 而在光照下, 反应级数升至 0.88 , E_a 显著降低, 表明热载流子可通过以下两种途径协同促进制氢速率提升: (1) 直接降低 N_2 缔合脱附的能垒($E_{a-\text{RDS}}$); (2) 促进 N 中间体脱附, 降低清理活性位点的能量损失。具体而言, 热载流子可通过共振电子激发将其能量转移至 Ru-N 键, 降低活化能; 也可通过非弹性电子-振动散射, 仅需热载流子能量高于振动量子, 受激电子即可诱

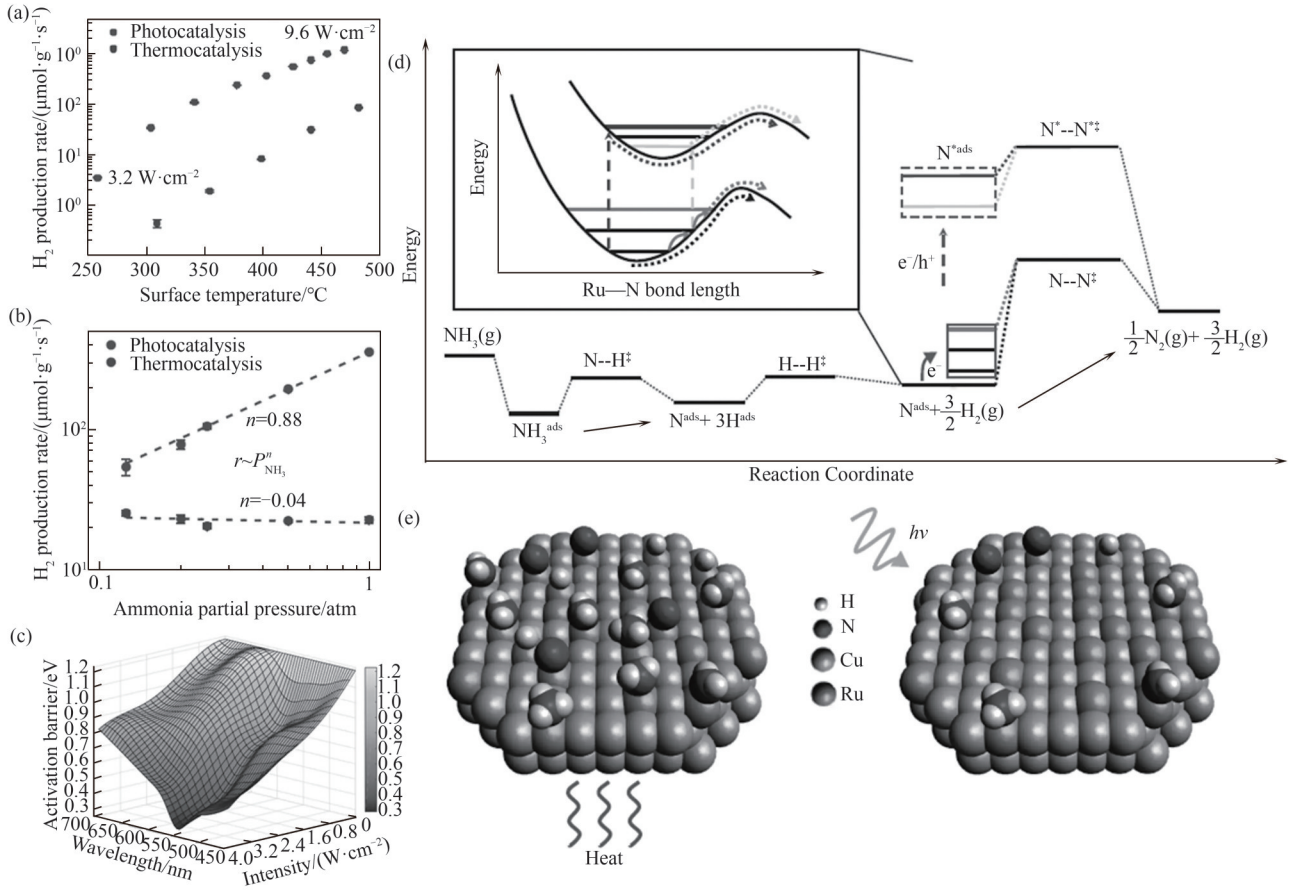


图 19 (a) Cu-Ru-AR 催化剂的光催化与热催化速率对比[光热(上)与热(下)];(b) 光催化(6.4 W·cm⁻²)与热催化(427°C 条件下) P_{NH_3} 的反应级数;(c) 不同波长和强度下 $E_a(\lambda, I)$ 的 3D 图;(d) 氨分解基本反应步骤的示意能量图;(e) 加热与光照条件下的表面覆盖率示意图 ($h\nu$, 光照)^[112]

Fig.19 (a) Comparison of photocatalytic and thermocatalytic rates on Cu-Ru-AR [light-heat (upper) and heat (lower)]; (b) Reaction order with respect to P_{NH_3} in photocatalysis (6.4 W·cm⁻² white light) and thermocatalysis (427°C); (c) A 3D representation of $E_a(\lambda, I)$ for different wavelengths; (d) Schematic energy diagram of the fundamental reaction steps in ammonia cracking; (e) Schematics of surface coverage under heating versus light-irradiations ($h\nu$, light)^[112]

导 Ru—N 键发生多次振动跃迁,随着键中储存的振动能量增加,反应活化能也会随之降低。因此,热载流子是降低氨分解反应活化能垒的关键,主要通过两种机制激活 Ru—N 键,以加速 N₂ 缔合脱附速控步骤,同时减少中间体对活性位的堵塞以辅助能垒降低^[112]。

Halas 等^[111]后期进一步设计合成了 Cu-Fe-ARs 催化剂,在 7.63 W·cm⁻² 光照 ($T_{\text{max}} \approx 352^\circ\text{C}$) 下,氨分解制氢速率达 0.466 mmol·g⁻¹·s⁻¹, TOF=1.7 s⁻¹, 尽管其在单热催化下的产氢速率约为 Cu-Ru-ARs 的 1/200,但光照下催化活性与 Cu-Ru-ARs 相当[图 20(a)]。Cu-Fe-ARs 在光照下催化活性的大幅提升源于:光照下 Cu-Fe-ARs 的 E_a 降低幅度比 Cu-Ru-ARs 更大[图 20(b)],这证实热载流子对 Cu-Fe-ARs 的能垒调控效果更突出。NH₃ 在 Cu-Fe-AR 和 Cu-Ru-AR 上

的吸附能分别为 -1.81 和 -1.26 eV; 激发态下, Cu-Fe-ARs 表面的 NH₃^{ads} 解离为 NH₂^{ads}+H^{ads} 的有效能垒从 1.20 eV 降至 0.53 eV,且在 $s \approx 6.4 \text{ \AA}$ 处存在五重态到三重态的交叉,而该激发态能垒在 Cu-Ru-ARs 中为 0.95 eV。N₂ 的缔合脱附是反应的决速步骤,激发态下, Cu-Fe-ARs 表面的反应体系可被激发至九重激发态,之后通过一系列紧密排布的自旋态,最终回到三重态基态[图 20(c)]。此时, N₂ 缔合脱附的激发态能垒降至 0.50 eV,而在 Cu-Ru-AR 中为 0.65 eV。

Li 等^[113]提出光热催化可解决热催化中的“氢中毒”现象,即 H 原子过度吸附在催化剂表面,占据活性位点,抑制 NH₃ 吸附与分解。在 1.8 W·cm⁻² 光照下, Ru/γ-Al₂O₃ 氨分解转化率达到 84.8%, 产氢速率为 1.7 mol·g⁻¹·h⁻¹; 在相同表面温度下 (420°C), 热催

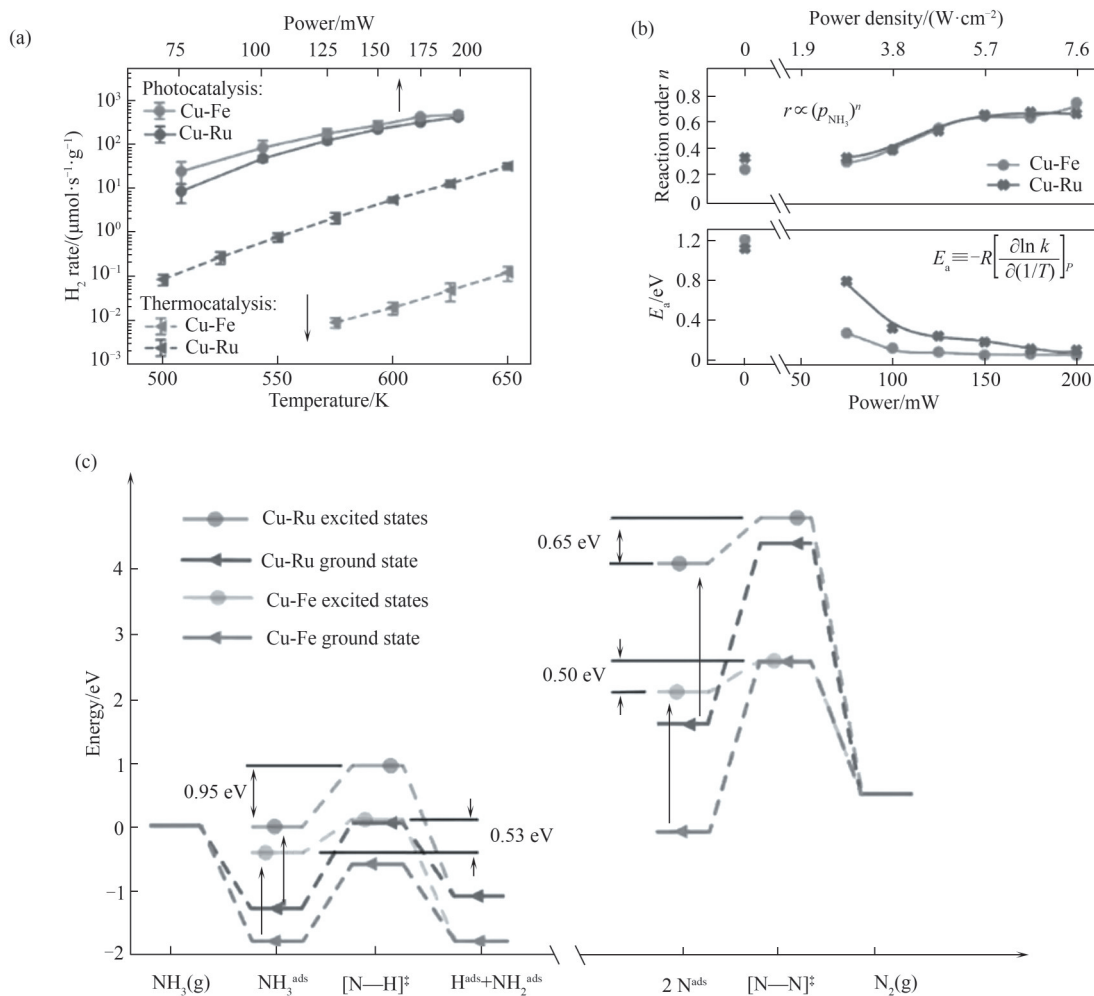


图 20 (a) 两种 ARs 催化剂的光催化与热催化比较;(b) 宏观动力学研究:(上)反应物的反应级数,(下)表观活化能 E_a ;
(c) Cu-Fe-ARs 与 Cu-Ru-ARs 在光催化(激发态)与热催化(基态)能量的示意图对比^[111]

Fig.20 (a) Comparison of photocatalysis and thermocatalysis for both ARs; (b) Macroscopic kinetics studies: (top) the reaction orders of reactant, (bottom) the apparent activation barrier, E_a ; (c) Schematic comparison of the energy landscape for photocatalysis (excited states) and thermocatalysis (ground state)^[111]

化氨的转化率仅为 36.5%。Ru/γ-Al₂O₃ 光热催化的 E_a (78.68 kJ·mol⁻¹) 显著低于热催化 (103.97 kJ·mol⁻¹), 且光热下 NH₃ 的反应级数 ($\alpha=0.67$) 低于热催化 ($\alpha=1.44$), 表明热载流子可通过减少表面中间体积累促进 NH₃ 分解[图 21(a)~(c)]。值得注意的是, 当 Xe 灯关闭时, 氢气产物的解吸周期比 N₂ 产物的解吸周期延长了约 100 s, 说明 H₂ 的解吸存在滞后现象[图 21(d)]; 在氢中毒环境下 (NH₃/H₂ 混合进料), 热催化反应级数 ($\beta=3.31$) 远高于光热催化 ($\beta=0.23$) [图 21(e)], 证实光热催化可缓解 H 物种对活性位点的占据。DFT 计算[图 21(f)]显示, 光热催化中 NH₃ 分解的总能垒 (2.54 eV) 低于热催化 (2.71 eV), 尤其是 Ru—H 键断裂能垒降低明显, 因热载流子可从 Ru 转

移至 NH₃ 与 Ru—H 键, 电子激发 N—H 与 Ru—H 键, 促进 H 解离为 H₂ 脱附, 减少活性位堵塞, 缓解氢中毒[图 21(g)]。

Sousa 等^[114]提出金属有机骨架 (MOF) 的衍生物是优良的光热催化剂, 在受热分解时可获得嵌入碳基体中高度分散的金属纳米粒子, 保证反应条件下活性金属的稳定性和分散性; 同时碳基材料的宽波段光吸收特性和导热性对催化剂高效的光热转化十分有利。Sousa 等^[114]以三种钴基 MOF (羧酸盐型 MOF-74、咪唑盐型 ZIF-67 和 ZIF-L) 为前体, 在 N₂ 下 600°C 热解得到钴纳米颗粒 (Co NPs) 嵌入碳基质的催化剂 Co@C-MOF。在 3.3 W·cm⁻² 光照下, Co@C-ZIF-L 的温度可自发升高至约 250°C [图 22(a)],

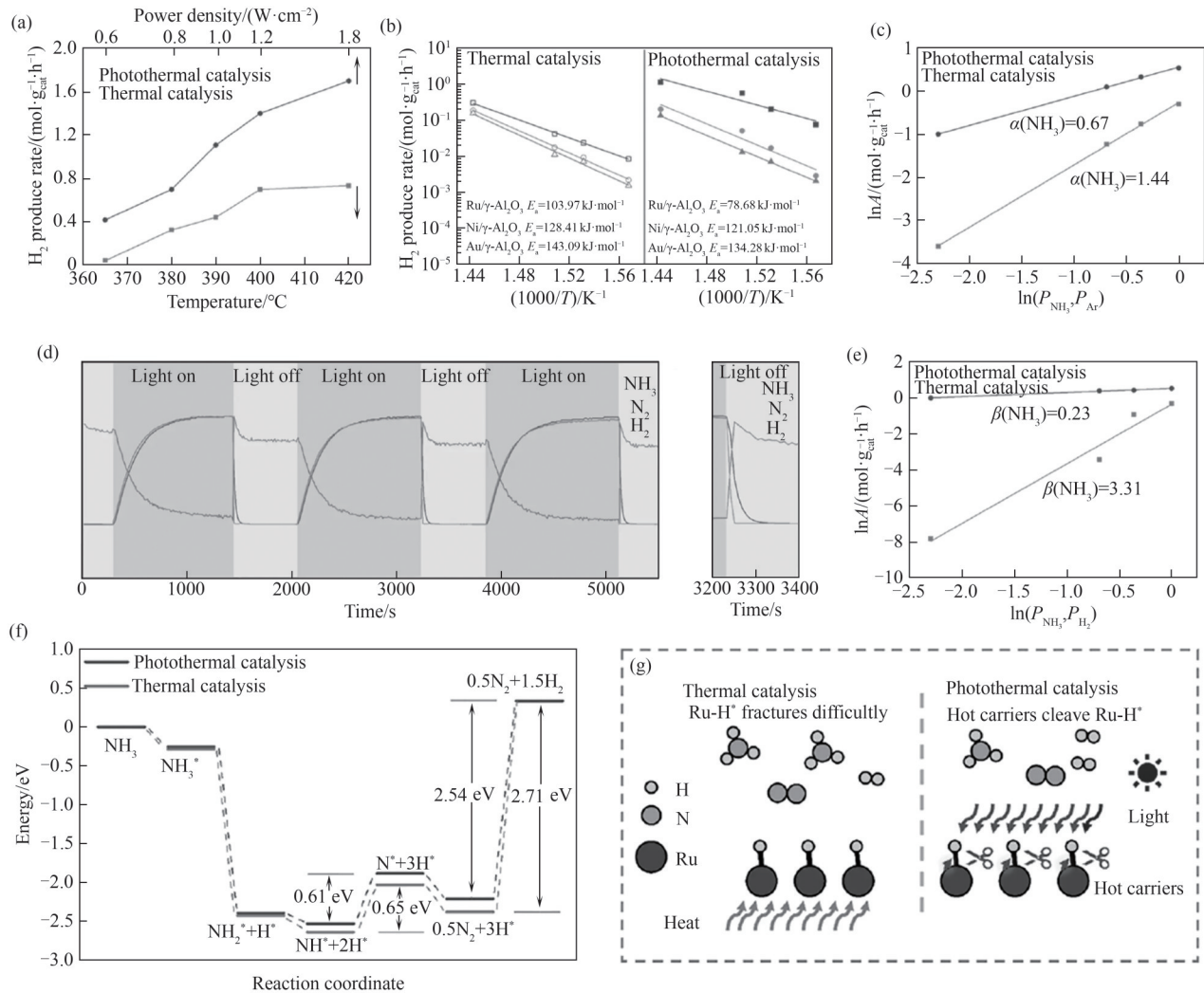


图21 (a) Ru/γ-Al₂O₃上光热催化和热催化产氢速率的比较;(b) 热催化NH₃转化的活化能 E_a^T 与光热催化NH₃转化的活化能 E_a^P ;(c) 产氢速率对NH₃/Ar分压的依赖性;(d) Ru/γ-Al₂O₃的质谱图(气体氛围: 100% NH₃, GHSV=30 L·g⁻¹·h⁻¹, 1.8 W·cm⁻²); (e) NH₃/H₂分压对氢气生成速率的影响;(f) 光热催化与热催化在Ru/γ-Al₂O₃上的能量分布示意图比较;(g) 热载流子切断Ru—H^{*}键的示意图^[113]

Fig.21 (a) Comparison of photothermal and thermal hydrogen production rates on Ru/γ-Al₂O₃; (b) Thermocatalytic NH₃ conversion activation energy E_a^T photo-thermo-catalytic NH₃ conversion activation energy E_a^P ; (c) Dependence of hydrogen production rate on NH₃/Ar partial pressure; (d) Mass spectrum of Ru/γ-Al₂O₃ (Gas atmosphere: 100% NH₃, GHSV=30 L·g⁻¹·h⁻¹, 1.8 W·cm⁻²); (e) Effect of NH₃/H₂ partial pressure on hydrogen production rate; (f) Schematic comparison of energy distributions for photo-thermo-catalysis and thermal catalysis on Ru/γ-Al₂O₃; (g) Schematic diagram of hot carriers breaking the Ru—H^{*} bond^[113]

Co@C-MOF-74 因最高的 Co 含量[66% (质量分数)] 和最小的 Co NPs (3.8 nm±1.2 nm) 展现出最高的 PDTCT 初始活性, 但因 Co NPs 的烧结活性随时间衰减 [图 22(b)]; Co@C-ZIF-67 因 Co NPs 尺寸适中 (6.4 nm±2.7 nm)、石墨氮含量高 (47.5%, 促进电子转移) 展现出较高且稳定的产氢速率。通过 Ti₂O₃ 间接光照实验 (仅提供热效应, 阻断非热效应), 发现相同温度下直接光照的 Co@C-ZIF-67 转化率是间接光照的 5~6 倍, 证明非热效应 (光生载流子) 是高

活性的关键, 且光强越高, 非热效应占比越大 [图 22(c)]。通过波长依赖性实验发现, 可见光和红外光是光热氨分解的主要驱动力。值得关注的是, 当 Ba 作为助剂时, Co@C-ZIF-67 在 20 bar (1 bar=0.1 MPa) 和 450°C 下合成氨速率可达 8 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 两种反应 (氨分解制氢与氨合成储氢) 的可实现性, 为氨氢融合闭环过程的构建提供了关键支撑, 进而提升了氨作为可持续氢源的整体应用可行性 [图 22(d)]。

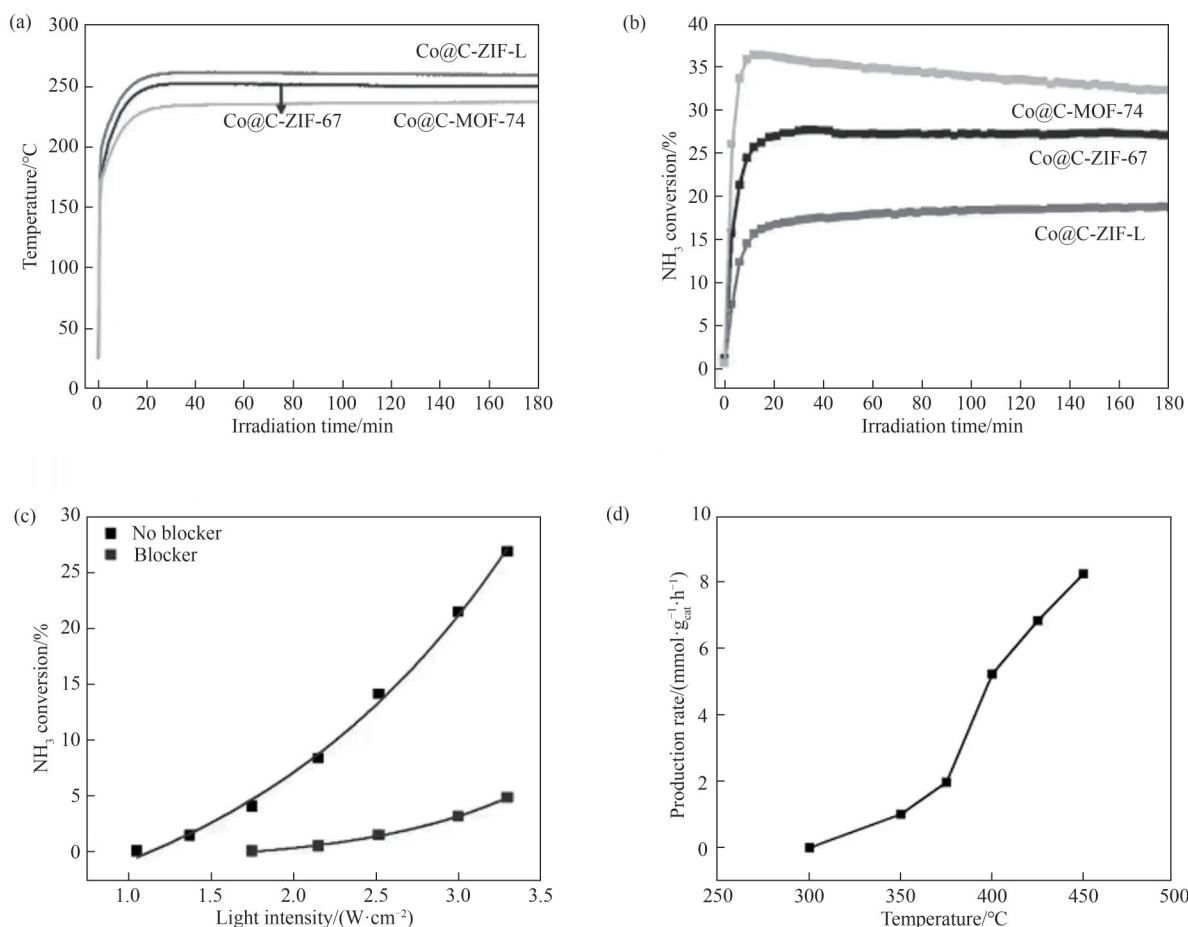


图22 三种钴基MOF衍生物在3.3 W·cm⁻²光照下的(a)催化剂温度和(b)氨转化率(WHSV=20000 ml·g⁻¹·h⁻¹);(c) Co@C-ZIF-67在直接光照(上)和间接光照(下)下的氨转化率;(d) Ba-Co@C-ZIF-67合成氨活性^[114]

Fig.22 Three cobalt-based MOF derivatives under 3.3 W·cm⁻² illumination (a) Catalyst temperature and (b) Ammonia conversion rate (WHSV=20000 ml·g⁻¹·h⁻¹); (c) Ammonia conversion rate of Co@C-ZIF-67 under direct light (top) and indirect light (bottom);

(d) Ba-promoted Co@C-ZIF-67 ammonia synthesis activity^[114]

Sousa 等^[115]还发现光生电子可通过降低N—H键断裂能垒、提升中间体能量,削弱热力学能量阱(thermodynamic sink)束缚,促进低温下的NH₃有效分解。其提出以Fe-BTC(Basolite F300)为前体,N₂氛围600°C热解可得到Fe₃O₄、Fe₃C与金属Fe混合相嵌入碳基质的Fe@C催化剂[Fe含量≈42%(质量分数),BET=273 m²·g⁻¹],在4.65 W·cm⁻²光照下,NH₃的气时空速(GHSV)为20000 ml·g⁻¹·h⁻¹时,催化剂温度可达到250°C,NH₃转化率为25%;当GHSV为1000 ml·g⁻¹·h⁻¹时,NH₃转化率为55%[图23(a)~(c)]。通过DFT计算发现:Fe₃O₄(111)表面因独特的Fe离子配位数与N—H键解离过程,NH₃分解的“热力学能量阱”从Fe(110)的2.69 eV降低至1.95 eV,即Fe₃O₄为活性位时反应中间体向产物转化需跨越的能量差更小,更利于NH₃低温分解。通过“H₂还原/O₂氧化处理”制备对照催化剂发现,原始催化剂光

电流随光照强度变化呈正相关,而还原态催化剂光电流下降近40%,氧化态催化剂光电流提升约20%,表明Fe₃O₄是光照下(尤其是低温)的主要活性相,可促进光生载流子生成,而金属Fe的存在会抑制光活性。无光照外部加热至450°C时,NH₃几乎未转化,而光照下NH₃的转化率可达到50%~60%,此时活化能为81.7 kJ·mol⁻¹,远低于纯热催化(176.5 kJ·mol⁻¹) [图23(d)];DFT计算可知,光照下第一步N—H键断裂能垒从0.91 eV降至0.73 eV;NH₂中间体能量与暗态接近(-0.91 eV vs. -0.87 eV),但NH、N*等后续中间体能量显著上移;引入第二个NH₃分子时,中间体相对能量从-1.21 eV(暗态)升至-0.90 eV,“热力学能量阱”深度从1.95 eV(暗态)降至1.64 eV;当温度高于300°C时,Fe₃O₄(111)表面的“热力学能量阱”完全消失,整体反应接近热中性(能量变化极小),与实验中光照下300°C实现显著NH₃转化的结果一致。

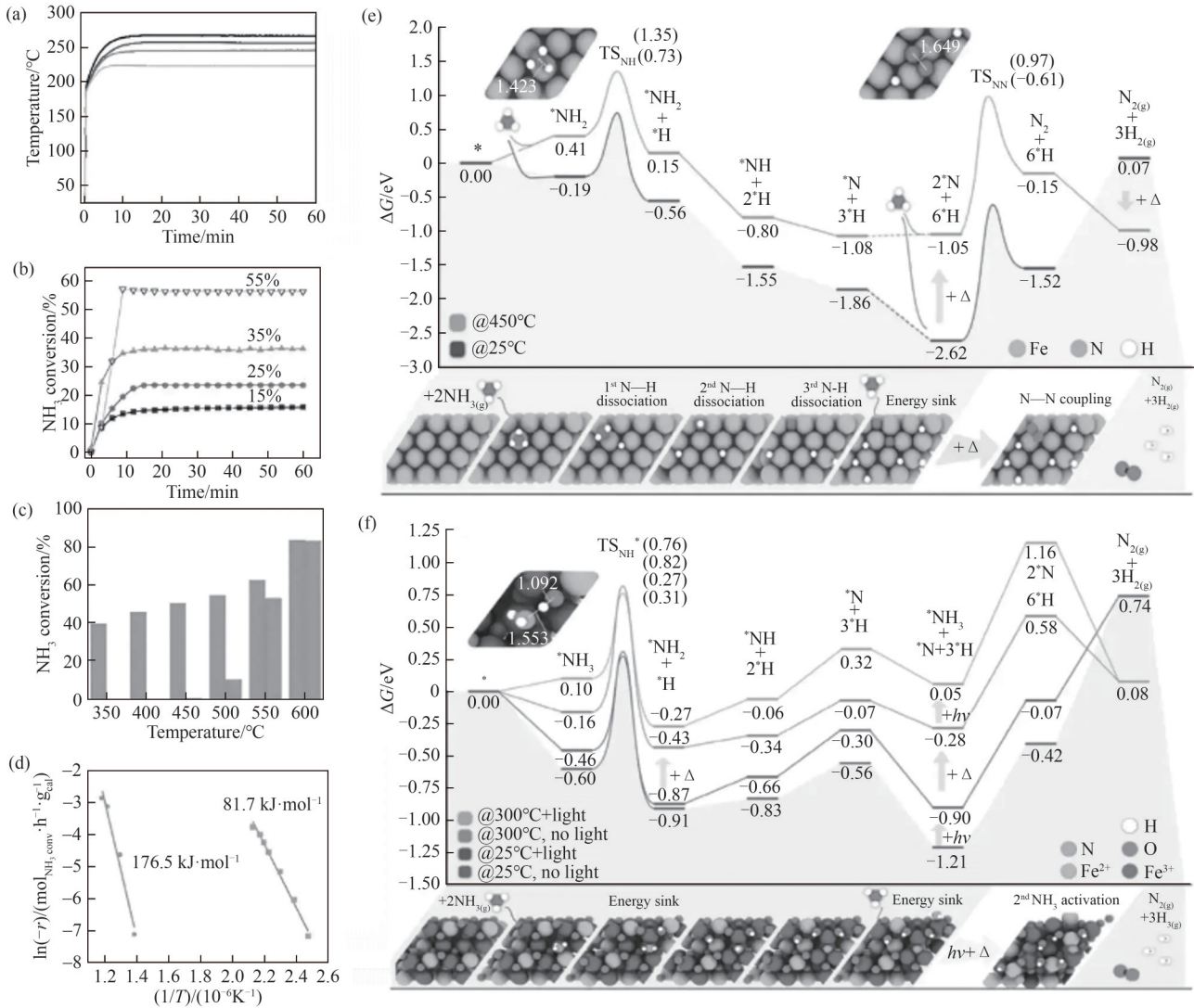


图 23 不同 GHSV 下 K 促进的 Fe@C 催化剂在仅光照下(a) 催化剂的温度和(b) 氨转化率(自上而下 GHSV 分别为 40000、20000、10000、1000 ml·g⁻¹·h⁻¹);(c) 黑暗(右)与光热(左)条件下催化剂性能对比;(d) 黑暗(左)和光热(右)条件下催化剂的 Arrhenius 图; (e) 氨气在 Fe(110)表面分解的吉布斯能曲线;(f) 氨气在 Fe₃O₄(111)表面分解的吉布斯能曲线^[115]

Fig.23 (a) Catalyst temperature and (b) ammonia conversion rate of K-promoted Fe@C catalysts under irradiation at different GHSV (top to bottom GHSV values are 40000 , 20000 , 10000 and 1000 ml·g⁻¹·h⁻¹); (c) Comparison of catalyst performance under dark (right) and light-heating (left) conditions; (d) Arrhenius plots of the catalyst under dark (left) and photothermal (right) conditions; (e) Gibbs energy curve for ammonia decomposition on the Fe (110) surface; (f) Gibbs energy curve for ammonia decomposition on the Fe₃O₄(111) surface^[115]

另外,通过对比 Fe(110)和 Fe₃O₄(111)的吉布斯能曲线可知[图 23(e)、(f)],低温(<300°C)下,Fe₃O₄因能借助光生电子削弱能量阱、促进 NH₃分解,是光热催化的主要活性相;在高温(>300°C)下,暗态(仅热)与光照(光+热)的 NH₃转化率差异明显缩小,此时热效应占比远超光效应,金属 Fe 成为主导活性相。

Gascon 等^[116]以碳包覆海胆状二氧化硅纳米球(KCC-1)为载体,表面修饰钌(Ru)纳米颗粒,可实现光吸收与热量约束的最大化。KCC-1-NH₂-

Ru@C-K 复合物在 3.5 W·cm⁻²光照下温度达 300°C,产氢速率达到 17300 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹[图 24(a)、(b)]。通过间接光照法(催化剂床层上方放置 Ti₂O₃,仅传递热量不直接照射催化剂)分离热效应与非热效应,结果显示[图 24(c)]:光强越高,直接光照(光热+非热效应)与间接光照(纯热效应)的氨转化率差距越大,表明非热效应随光强增强而占主导,黑暗条件下催化剂的表观活化能为 87.0 kJ·mol⁻¹,光照下降至 78.3 kJ·mol⁻¹,NH₃-TPD 结合质谱分析显示

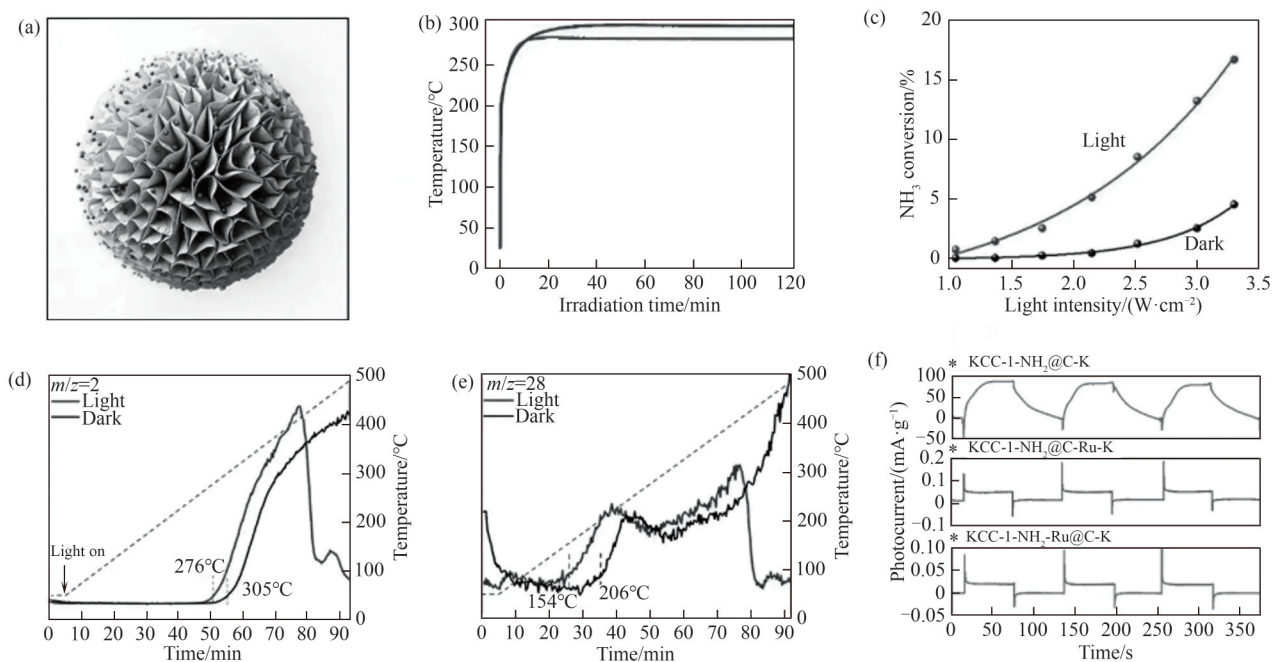


图 24 (a) KCC-1-NH₂@C-Ru-K 催化剂示意图; (b) KCC-1-NH₂@C-Ru-K(下)和 KCC-1-NH₂-Ru@C-K(上)在光照下的温度曲线; (c) KCC-1-NH₂-Ru@C-K 在直接光照和间接光照下的氨转化率; 在暗和亮条件下, 利用质谱法测量 KCC-1-NH₂-Ru@C-K 样品上的 NH₃-TPD; (d) H₂(*m/z*=2) 和 (e) N₂(*m/z*=28); (f) -0.3 V(相对于 Ag/AgCl) 时, 在 400、300 和 200 mW·cm⁻² 下的瞬态光电流响应^[116]

Fig. 24 (a) Schematic diagram of catalyst of KCC-1-NH₂@C-Ru-K; (b) Temperature curves of KCC-1-NH₂@C-Ru-K(top) and KCC-1-NH₂-Ru@C-K(bottom) under irradiation; (c) Ammonia conversion rate of KCC-1-NH₂-Ru@C-K under direct and indirect light; Measurement of NH₃-TPD in KCC-1-NH₂-Ru@C-K samples using mass spectrometry under dark (black) and bright (red) conditions; (d) H₂(*m/z*=2) and (e) N₂(*m/z*=28); (f) Transient photocurrent response at -0.3 V (vs. Ag/AgCl) under 400, 300, and 200 mW·cm⁻²^[116]

[图 24(d)~(f)], 光照下 H₂ 脱附起始温度 (276°C) 低于黑暗条件 (>300°C), N₂ 脱附起始温度 (154°C) 比黑暗条件下低约 50°C; 由于 Ru 基催化剂上 N₂ 重组脱附是氨分解的决速步, 光照加速 N₂ 脱附, 与活化能降低的结果一致, 直接解释了活性提升的原因。瞬态光电流测试显示, KCC-1-NH₂-Ru@C-K 的光电流随光强增加而增强, 证实非热效应是产生高活性的核心。无钉样品的瞬态光电流显示电荷积累, 表明电极表面存在捕获的电荷; 关灯后, 电流并非瞬时下降, 而是逐渐降低, 这表明电荷会逐步释放。引入 Ru 纳米颗粒会导致光电流响应降低。这一现象表明, 光诱导电荷会从碳层转移至 Ru 纳米颗粒, 最终 Ru 纳米颗粒充当电荷捕获中心用于低温氨分解。

Li 等^[117-118] 提出 Ni 单原子对提升氨的吸附与降低速控步骤能垒有积极作用。其团队分别设计合成了 Ni 单原子和 Ni 纳米粒子负载的 CeO₂ 纳米片 (SA Ni/CeO₂ 和 Ni P/CeO₂), SA Ni/CeO₂ (3.544 mmol·g⁻¹·min⁻¹) 在 300°C 下 NH₃ 分解产氢速率是 Ni P/CeO₂ 的 177 倍,

通过自旋极化 DFT 研究发现 SA Ni/CeO₂(111) 和 Ni(111) (模拟 Ni 纳米粒子) 对氨的吸附能 (NH₃^{*}) 分别为 -1.17 eV 和 -0.75 eV, 表明 Ni 单原子对氨具有更强的吸附能力。同时, Ni 单原子可促进 Ni-N 键型转变, 降低速控步骤的能垒, 表现出更优的 NH₃ 分解活性; Bader 电荷分析显示, Ni 在 SA Ni/CeO₂(111) 和 Ni(111) 中的电荷以及 N^{*} 的电荷分别计算为 +1.23、+0.03 和 -0.25|e|。电负性值的差异表明, N 与 Ni 的配位在 SA Ni/CeO₂(111) 及 Ni(111) 中分别为离子键和共价键 [图 25(a)、(b)]。由于离子键键能低于共价键, SA Ni/CeO₂(111) 表面的 Ni-N 键更易解离。计算结果表明 NH₃ 通过 Ni(111) 分解的决速步骤为 N^{*}+3H^{*}→0.5N₂^{*}+1.5H₂, 此步的物理本质在于镍氮化物分解为吸附有 N₂ 的金属 Ni, Ni 单原子中更易解离的 Ni-N 离子键将更利于镍氮化物的分解。Ni(111) 表面上上述步骤的能垒为 1.77 eV, 而 SA Ni/CeO₂(111) 表面仅为 1.01 eV, 且 SA Ni/CeO₂(111) 表面 NH₃ 解离的最高能垒为 1.21 eV, 比 Ni(111) 低

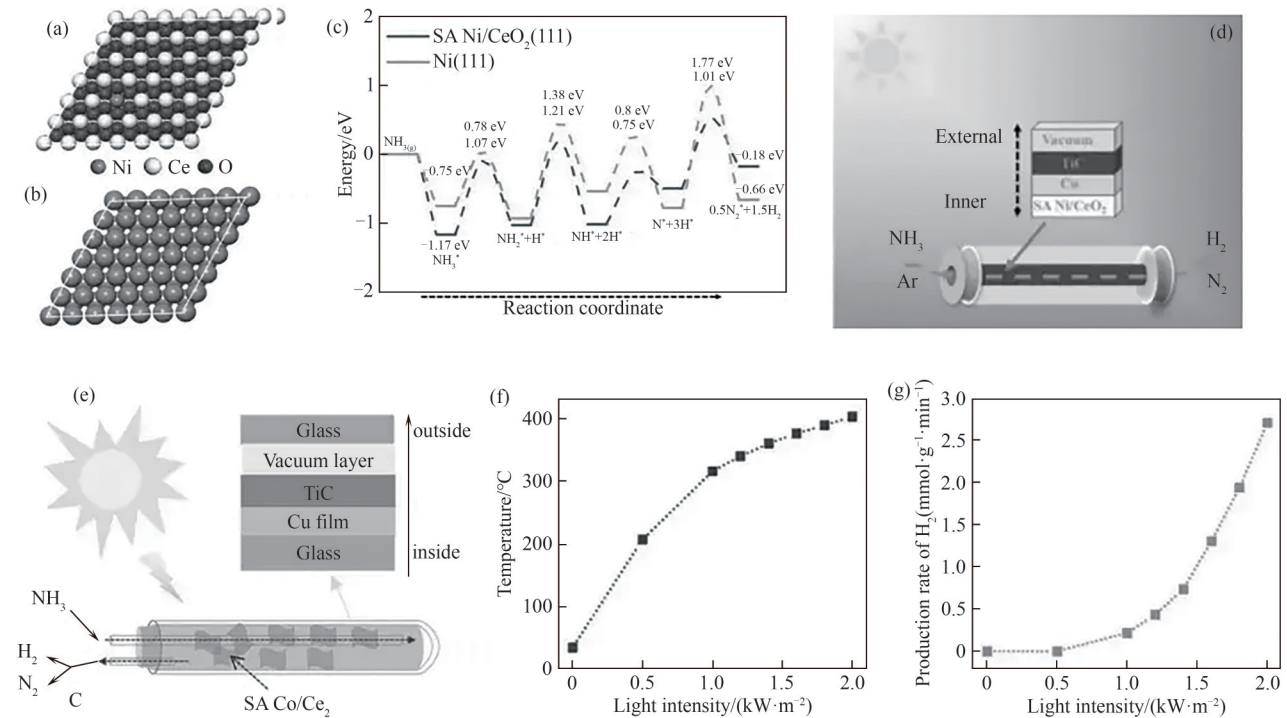


图25 镍单原子上氨气分解的理论计算:(a),(b) SA Co/CeO₂(111)和Ni(111)表面的原子结构;(c) 氨气分解能量分布图;新型太阳能加热装置与(d) SA Ni/CeO₂和(e) SA Co/CeO₂组合的示意图;(f) 不同光强下新型太阳能加热装置中SA Co/CeO₂的温度变化情况以及(g) 氨分解产氢速率^[117-118]

Fig.25 Theoretical calculations of ammonia decomposition on nickel single atoms: (a), (b) atomic structure of SA Co/CeO₂(111) and Ni(111) surfaces; (c) Energy distribution diagram for ammonia decomposition; Schematic of the novel solar heating device combined with (d) SA Ni/CeO₂ and (e) SA Co/CeO₂; (f) Temperature changes of SA Co/CeO₂ in a novel solar heating device under different light intensities and (g) hydrogen production rate from ammonia cracking^[117-118]

0.56 eV,大幅降低的反应能垒促进NH₃在低温下高效分解[图25(c)]。该团队采用自制太阳能加热装置进行PDTC氨分解实验[图25(d)-(f)],利用涂覆Cu层、TiC层及真空层的石英管作为反应管,SA Ni/CeO₂催化剂在1 kW·m⁻²光照下温度可达310°C,产氢速率为1.58 mmol·g⁻¹·min⁻¹,虽比相近温度下的单热活性低,但仍达到已报道低光强(<5 kW·m⁻²)下驱动NH₃分解制氢最高纪录的100倍。类似结果同样出现在其团队所报道的另一项以Co单原子负载的CeO₂纳米片(SA Co/CeO₂)催化氨分解制氢的工作中,SA Co/CeO₂在450°C下氨分解产氢速率可达29.1 mmol·g⁻¹·min⁻¹,是相应Co纳米粒子的291倍,与贵金属催化剂的氢气生成速率相当。而SA Co/CeO₂在自制反应器1 kW·m⁻²和2 kW·m⁻²光照下温度分别为308°C和400°C,产氢速率分别为0.22 mmol·g⁻¹·min⁻¹和2.7 mmol·g⁻¹·min⁻¹,表明不断提高光强有望提升PDTC氨分解制氢的活性。

Zhou等^[119]提出将Ru纳米颗粒(Ru NPs)与GaN NWs/Si结合形成一种光热耦合结构(Ru NPs/GaN

NWs/Si)[图26(a)]。在5.0 W·cm⁻²全光谱照射下,催化剂表面温度自发升至409.7°C,产氢速率达3.98 mmol·cm⁻²·h⁻¹,比相同温度无光照下测得的纯热催化活性(0.004 mmol·cm⁻²·h⁻¹)高出近三个数量级,相应E_a从1.08 eV显著降至0.22 eV[图26(b),(c)]。波长依赖性实验显示[图26(d)]:无外部热源时,紫外光下氢活性仅为全光谱的20%,可见光与红外光下无活性;280°C外部加热整合紫外光时,氢活性达全光谱的90%,证实紫外光产生的载流子与可见光、红外光的光热效应协同作用显著降低了NH₃分解的活化能。另外,DRIFTS显示1369 cm⁻¹处NH₂⁺中间体特征峰强度随光照时间增加而增强,且光热下积累速率比纯热过程更快,表明光生空穴促进NH₃脱质子生成NH₂⁺(NH₃+h⁺→NH₂⁺+H⁺)[图26(e)]。原位辐照X射线光电谱(ESI-XPS)和局域态密度(LDOS)分析表明,光诱导电子从GaN迁移到Ru,使质子还原为H⁺(H⁺+e⁻→H⁺),进一步促进了H₂的生成。该团队通过户外实验验证了催化剂在自然太阳光下的高效性能,为氨分解制氢的规模化应用

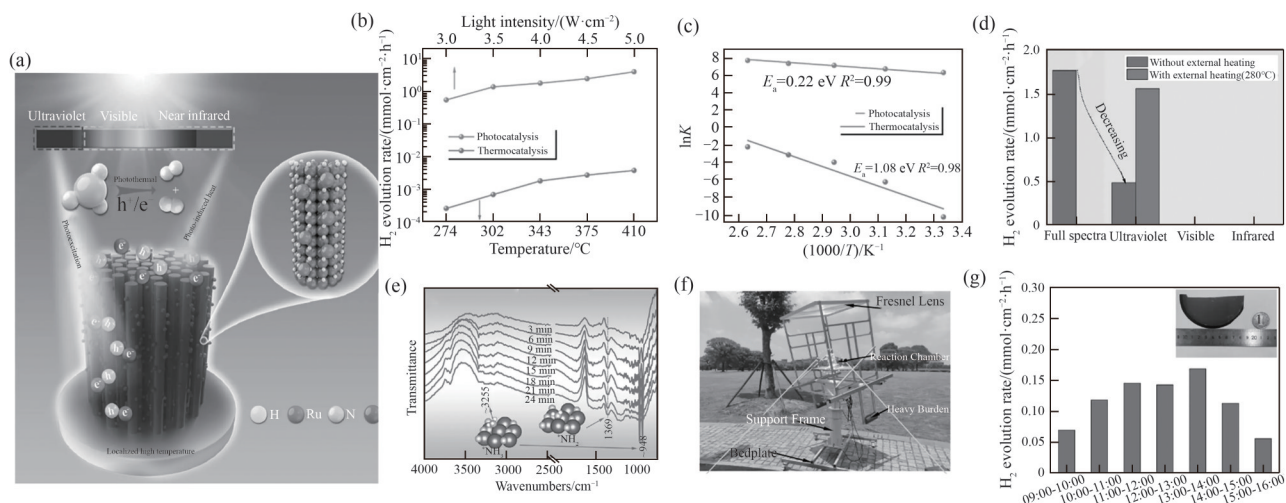


图 26 (a) 载流子与光诱导热能协同促进 Ru NPs/GaN NWs/Si 表面氨分解的示意图; (b) Ru NPs/GaN NWs/Si 在无外部加热(上)与聚光光照下(下)的 H_2 活性比较; (c) 黑暗(下)与光照(上)条件下 Ru NPs/GaN NWs/Si 基底上 H_2 产生速率的阿伦尼乌斯图; (d) Ru NPs/GaN NWs/Si 基底在不同光谱范围照射下的产 H_2 速率; (e) Ru NPs/GaN NWs/Si 基底上氨分解原位 DRIFT 光谱; (f) Ru NPs/GaN NWs/Si 户外测试装置示意图; (g) Ru NPs/GaN NWs 在无外部加热条件下利用汇聚自然光分解氨的活性(插图为 Ru NPs/GaN NWs/Si 的电子图像)^[119]

Fig.26 (a) Schematic diagram of the synergy between charge carriers and photo-induced heat for promoting ammonia decomposition over Ru NPs/GaN NWs/Si; (b) H_2 activity over Ru NPs/GaN NWs/Si under dark equipped with an external heating system(top) and concentrated irradiations(bottom); (c) Arrhenius plots for H_2 evolution rate under dark(bottom) and light conditions(top) over Ru NPs/GaN NWs/Si; (d) H_2 evolution rate over Ru NPs/GaN NWs/Si under light irradiation in different spectral ranges; (e) Operando DRIFT spectra of ammonia decomposition over Ru NPs/GaN NWs/Si; (f) Image of outdoor test setup equipped with Ru/GaN NWs/Si; (g) Activity of Ru NPs/GaN NWs for ammonia decomposition under concentrated natural sunlight without external heating (the inset is the digital picture of Ru NPs/GaN NWs/Si)^[119]

奠定了基础[图 26(f)、(g)]。

Jin 等^[120]通过 K_2CO_3 改性得到的 $0.864\%K-Co_3Mo_3N$ 催化剂,在采用经济实用的抛物槽集热器(聚光比 <100)所能提供的反应温度下($500^\circ C$),氨转化率达到 86.5% ,氢气产率达到 $347.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,太阳能到氢能的转化率最高可达到 14.4% ,这对于太阳能氨分解技术的规模化和广泛应用至关重要。另外,氮气脱附曲线显示 Co_3Mo_3N 和 $0.864\%K-Co_3Mo_3N$ 的氮气脱附起始温度分别为 $254^\circ C$ 和 $164^\circ C$,表明 K 助剂对催化剂的氮气脱附具有显著的促进作用[图 27(a)~(c)]; CO_2 -TPD 显示添加 K 助剂后二氧化碳脱附峰信号强度更高,表明引入 K 可增加催化剂表面的碱性位点数量[图 27(d)]。DFT 计算明确 N_2 脱附是氨分解反应的决速步,进一步为 K 修饰提升 Co_3Mo_3N 氨分解活性提供了理论支撑[图 27(e)]。

2.3.3 TAPC 氨分解制氢 TAPC 氨分解制氢以光生载流子主导反应进程,而由光所产生较低的热量仅通过优化反应条件,加速反应动力学,突破传统单一光催化的效率瓶颈。本课题组^[21]创新性地采用

聚光产生的高通量热流促使尿素水解生成氨气,为光催化氨分解持续稳定地供应原料,不仅实现了能量的梯级利用与高效转化,更为 TAPC 氨分解制氢领域开辟了新的研究路径。

在光强为 $15 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,反应体系的温度自升高并最终保持在 $93^\circ C$,此时产氢速率 ($23.18 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 分别是 $15 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}, 25^\circ C$ (PC) 和 $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}, 93^\circ C$ (TC) 条件下的 46 倍和 19 倍,相应的太阳能-氢能转化效率为 0.307% 。更高反应温度下光催化氨分解制氢效率的提升来源于光生载流子的迁移和反应物动力学的加速。通过原位 DRIFTS 证实,在 $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 光照下,通过尿素水解过程生成的 NH_3 在发生分解制氢的过程中除了得到 N_2 (2230 cm^{-1}) 外,还会形成包括 $-NH_2$ (1261 cm^{-1} 和 1401 cm^{-1})、 N_2H_x (1050 cm^{-1}) 和 NH_3 (3346 cm^{-1}) 在内的反应中间体。而当光照强度增加到 $5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, N_2H_x 在 1050 cm^{-1} 处原本非常强的吸附峰以及 NH_4^+ 在 1401 cm^{-1} 处的特征吸附峰几乎完全消失,而其他特征吸收峰的强度仍继续增加,表明增加光照强度可以通过抑制 N_2H_x 物质和 NH_4^+ 这种有害中间产物的

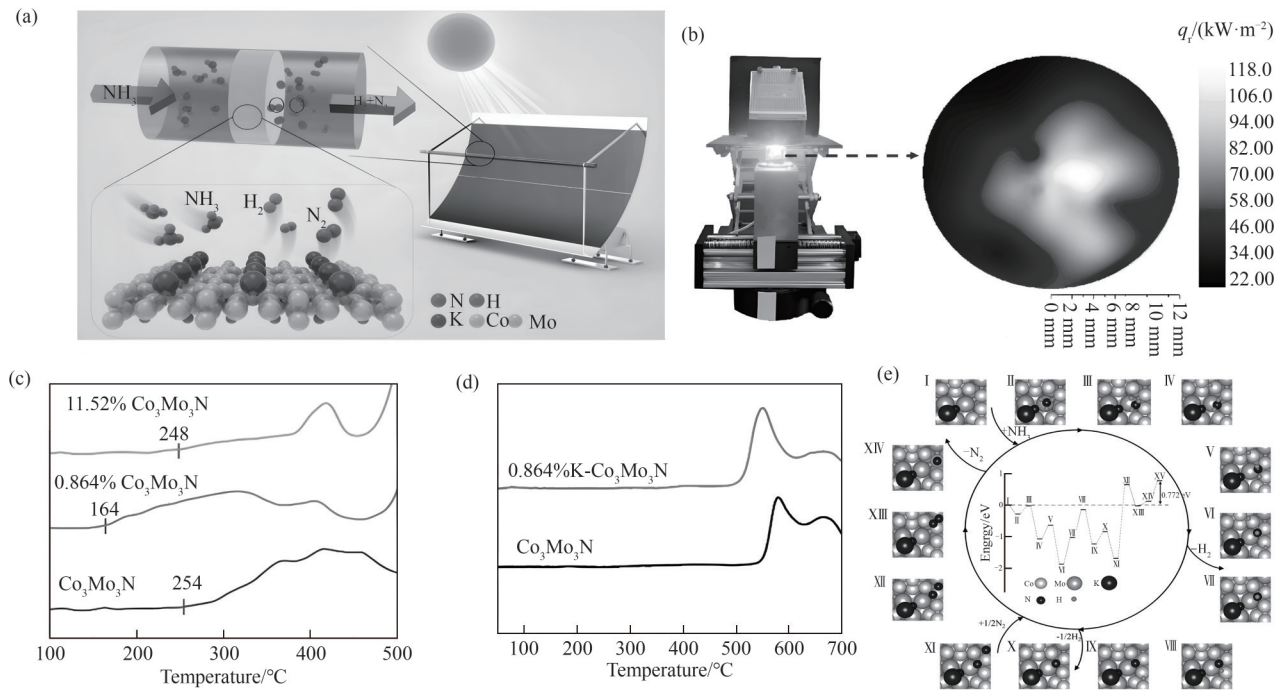


图 27 (a) K-Co₃Mo₃N 太阳能驱动氨分解反应示意图; (b) 反应器表面投影平面上的热通量分布 q_j ; (c) N₂-TPD; (d) 不同钾改性 Co₃Mo₃N 催化剂的 CO₂ 热力学脱附曲线; (e) K-Co₃Mo₃N 氨分解反应路径模拟^[120]

Fig.27 (a) Schematic diagram of solar-driven ammonia synthesis using K-Co₃Mo₃N; (b) The heat flux distribution q_j on the projective plane of the reactor surface; (c) N₂-TPD; (d) CO₂-TPD profiles for various K modified Co₃Mo₃N catalyst; (e) DFT studies of the reaction pathway based on K-Co₃Mo₃N^[120]

形成,以及增强 NH₃和催化活性位点间的相互作用,实现有效地提升光催化氨气分解制氢反应动力学过程[图 28(a)]. 另外, NH₃和 NH₄⁺被认为是 NH₃分解反应中主要的活性物种,当 pH>9.24 时,溶液中 NH₄⁺-NH₃的主要成分是 NH₃,而当 pH<9.24 时则为 NH₄⁺. 与 NH₄⁺这种强氧化剂相比,游离 NH₃作为主要活性物种时更有利于制氢,因为 NH₃具有孤电子对,更容易向催化剂提供电子并与价带上的空穴反应生成 ·NH₂. 通过对不同条件下反应溶液 pH 的测定可知,光热、PC 和 TC 反应条件下 pH 分别为 9.4、7.2 和 8.3,表明热效应可促进非活性 NH₄⁺向高活性游离 NH₃进行转化,实现了热效应协同增强氨光分解制氢性能的提升[图 28(b)、(c)].

2.3.4 PTCC 氨分解制氢 PTCC 氨分解制氢虽尚无文献报道,却极具突破潜力. 与 PATC、PDTC、TAPC 不同,PTCC 凭借光热深度耦合,让光催化高效活化 N—H 键(如光生电子注入削弱键能),热催化加速中间体脱附(借局部高温促使 N₂脱附),协同跨越反应热力学与动力学障碍,其活性有望超越单一催化. PTCC 催化剂的设计需要着眼于双活性位协同集成. 一方面,构建光-热双活性位点,比如半导体

光催化与金属热催化组分形成异质结构,保障光生载流子分离与热催化活性位点稳定;另一方面,优化碳基或等离子体金属光热转化层,实现全光谱吸收与精准控温,规避光热与光电转化的相互干扰.

3 总结与展望

太阳能光热协同催化技术通过复杂的光电、光热效应和化学反应之间的协同作用,已成为突破传统热催化高能耗、光催化低活性局限的核心路径,在温和条件下实现高效氨合成与分解两大关键环节均取得显著进展. 对于 NRR 合成氨, PATC 机制借助热电子降低热催化反应能垒,实现低于 400°C 下氨的高效合成; PDTC 通过双温区策略突破动力学和热力学所需温度的矛盾性,实现同时提升合成氨的产物收率和反应速率,获得超过热力学平衡极限的氨产率(如 TiO_{2-x}H_x/Fe 的氨产率达到理论平衡极限的 1.57 倍); TAPC 则可通过将气-液-固(GLS)三相向气-汽-固(GVS)两相体系转变,以优化氮气溶解、质子供应和热耗散等一系列问题. 对于氨分解制氢, PDTC 是研究最多的一类机制,可实现全光

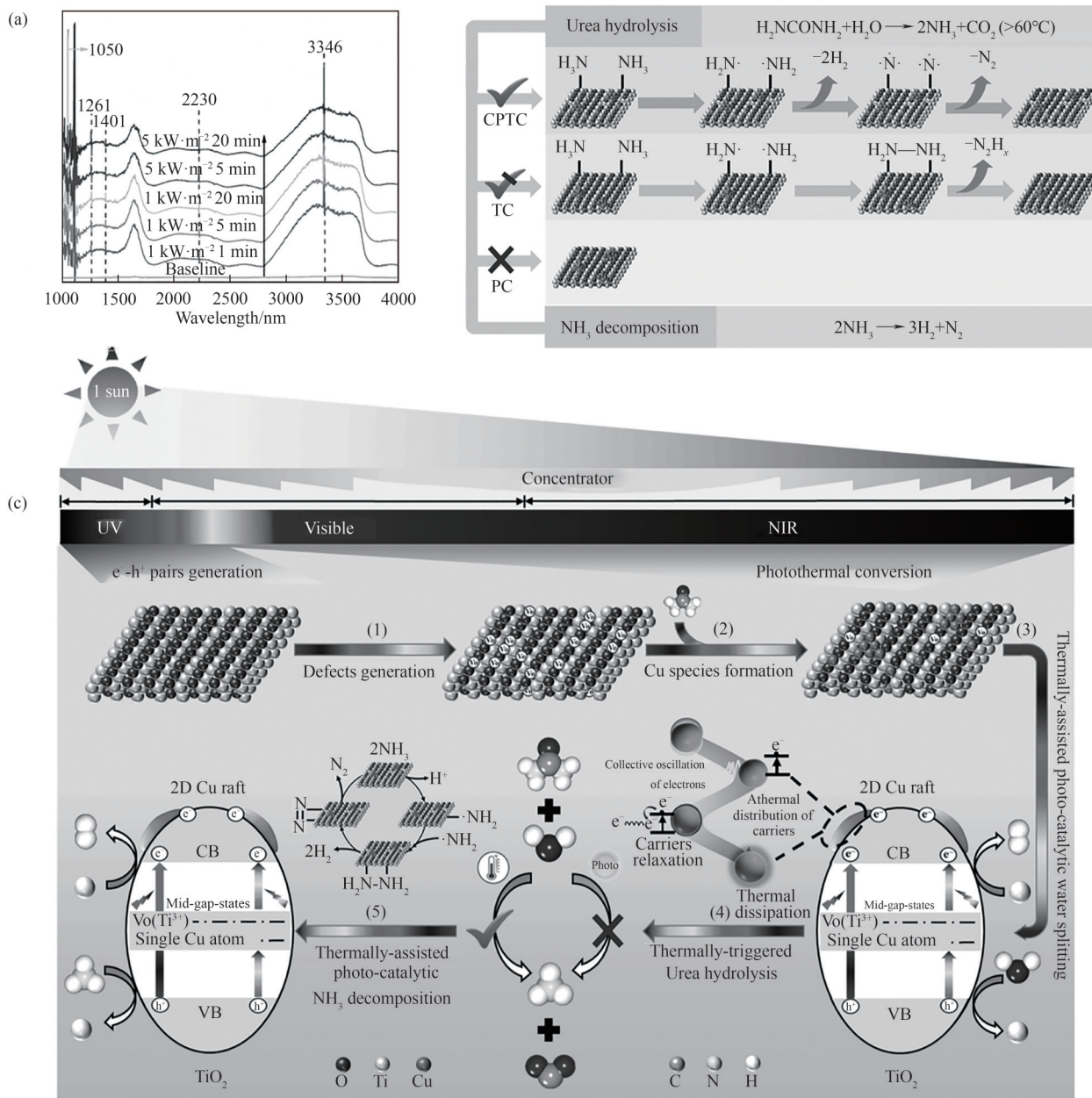


图 28 (a) Cu-TiO_{2-x}-CPTC 原位 DRIFT 光谱图; (b) 不同反应条件下尿素水溶液分解制氢示意图; (c) 聚光光热协同催化尿素水溶液分解制氢示意图^[21]

Fig.28 (a) *In-situ* DRIFT spectra of Cu-TiO_{2-x}-CPTC; (b) Schematic diagram of hydrogen production *via* urea solution decomposition under different reaction conditions; (c) Schematic diagram of concentrated solar TAPC hydrogen production from urea aqueous solution^[21]

谱太阳能的最大化利用,并通过光热升温结合热载流子降低热催化能垒的方式突破传统局限,实现抛物槽集热器适配,实现 14.4% 的太阳能-氢能转化效率,为氨分解制氢的规模化应用奠定基础。PATC 可通过活性位点电子调控降低反应温度,而 TAPC 创新尿素水解-氨分解耦合路径,获得了比单独光催化活性数量级的提升。

但目前光热协同催化氨合成与分解处于研究

的初级阶段,仍面临诸多挑战:(1)机理认知深度不足,光热贡献量化难题突出:机理研究多依赖“有光 vs 无光”对比实验,光能贡献比例模糊,无法区分短波光电效应与长波光热效应占比;并且关键非热效应(热电子)的作用无直接证据,虽推测其削弱 M-N 键,但未追踪“产生-转移-作用”全流程,难以对热效应与非热效应进行解耦;(2)催化剂性能与经济性矛盾凸显:虽明确氨合成需强化 N₂ 活化、氨分

解需优化N—H断裂与N₂脱附,但目前高性能催化剂多数需依赖贵金属Ru,非贵金属低温下本征活性普遍较低;(3)反应器与系统集成瓶颈,工程化应用受阻:光穿透深度<100 μm,床层过厚致催化床下层吸光不足,传统反应器难以实现“均匀光照-高效传热-充分传质”的协同,导致在真实、波动的太阳光照下,系统整体催化活性低于实验室理想条件下测试的性能。

为攻克上述挑战,需从基础研究、材料开发和工程创新三个层面进行系统性突破:(1)通过构建“表征-模型”双驱动的光热贡献量化体系,发展先进原位联用表征技术:利用原位光照XPS/XAS,探测光照下活性位点(如Ru、Fe)电子态的动态变化;采用飞秒/皮秒超快光谱,直接捕捉等离激元热电子“产生-转移-耗散”的超快过程,并关联其与关键反应中间体(如N₂、NH_x)的演化;基于实验数据,构建从微观电子传递到宏观反应动力学的跨尺度模型,厘清“光强-波长-热载流子浓度-表观活化能降幅”的定量关系,最终明确光电效应与光热效应在不同反应条件下的贡献占比,为催化剂设计提供精准指导。(2)开发“高性能-低成本-高稳定”的催化剂体系:可开发非贵金属与贵金属组合的合金,或金属氮化物/碳化物等类贵金属电子特性的体系,实现高性能且成本可控。(3)突破反应器集成瓶颈:打造“光热匹配-工程优化”的系统解决方案,创新反应器结构设计,开发微通道反应器(催化剂涂层<100 μm)破解光穿透问题;集成抛物槽集热器与光学透镜,实现“均匀光照-高效传热”,缩小实验室与实际应用差异;也可增加储热以缓冲光强波动(控温±10℃),同时结合GVS体系优化传质,降低水致光衰减,提升系统稳定性与活性。

参考文献

- [1] Brandon N P, Brandon J J. Hydrogen for a net-zero carbon world[J]. *Engineering*, 2023, **29**: 8–10.
- [2] Ndayisenga F, Yu Z S, Zheng J Z, et al. Microbial electrohydrogenesis cell and dark fermentation integrated system enhances biohydrogen production from lignocellulosic agricultural wastes: substrate pretreatment towards optimization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **145**: 111078.
- [3] Yang L, Cheng D J, Xu H X, et al. Unveiling the high-activity origin of single-atom iron catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, **115**(26): 6626–6631.
- [4] Wright M M, Daugaard D E, Satrio J A, et al. Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels[J]. *Fuel*, 2010, **89**: S2–S10.
- [5] Abdin Z, Tang C G, Liu Y, et al. Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers[J]. *iScience*, 2021, **24**(9): 102966.
- [6] Trinca A, Vilardi G, Verdone N. Towards carbon neutrality: the ammonia approach to green steel[J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, **326**: 119482.
- [7] Ulucan T H, Akhade S A, Ambalakatte A, et al. Hydrogen storage in liquid hydrogen carriers: recent activities and new trends[J]. *Progress in Energy*, 2023, **5**(1): 012004.
- [8] Keestra H, Slotboom Y, Rouwenhorst K H R, et al. A century of data: thermodynamics and kinetics for ammonia synthesis on various commercial iron-based catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **518**: 164593.
- [9] Li J Y, Xiong Q C, Mu X W, et al. Recent advances in ammonia synthesis: from Haber-Bosch process to external field driven strategies[J]. *ChemSusChem*, 2024, **17**(15): e202301775.
- [10] Wan Y C, Xu J C, Lv R T. Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions[J]. *Materials Today*, 2019, **27**: 69–90.
- [11] 杨森, 薛姿杰, 王彧斐, 等. 基于绿氢的化工低碳转型与研究现状[J]. *化工进展*, 2025, **44**(6): 3288–3304.
Yang S, Xue Z J, Wang Y F, et al. Low carbon transformation and research status of chemical industry based on green hydrogen[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, **44**(6): 3288–3304.
- [12] Liu G, Li X G, Lee J W, et al. A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, **1**(2): 207–217.
- [13] Rouwenhorst K H R, Lefferts L. Feasibility study of plasma-catalytic ammonia synthesis for energy storage applications[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(9): 999.
- [14] Ye D P, Tsang S C E. Prospects and challenges of green ammonia synthesis[J]. *Nature Synthesis*, 2023, **2**(7): 612–623.
- [15] 纪之骄, 张晓方, 甘汶, 等. 载体对单原子电催化剂合成氨性能的影响与调控策略[J]. *化学学报*, 2025, **76**(1): 18–39.
Ji Z J, Zhang X F, Gan W, et al. Influence of support on the performance of single atom electrocatalyst for ammonia synthesis and the control strategy[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(1): 18–39.
- [16] Wang X C, Zhao X T, Zhou G Z, et al. Electrically driven gaseous ammonia decomposition for hydrogen production over SiC-mediated catalyst without external heating[J]. *ACS Catalysis*, 2025, **15**(3): 2389–2401.
- [17] Xie P F, Yao Y G, Huang Z N, et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 4011.
- [18] Yang M Y, Raucci U, Parrinello M. Reactant-induced dynamics of lithium imide surfaces during the ammonia decomposition process[J]. *Nature Catalysis*, 2023, **6**(9): 829–836.
- [19] Chang F, Gao W B, Guo J P, et al. Emerging materials and methods toward ammonia-based energy storage and conversion[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(50): 2005721.
- [20] Tentu R D, Basu S. Photocatalytic water splitting for hydrogen production[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, **5**(1): 56–62.
- [21] 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.
- [22] 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.
- Li Y, Gao J Q, Du C, et al. Construction of Ni@C@TiO₂ core-shell dual-heterojunctions for advanced photo-thermal catalytic hydrogen generation[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(6): 2458–2467.
- [23] Lin W, Chen J J, Zhang X, et al. Photo-driven ammonia synthesis via a proton-mediated photoelectrochemical device[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(8): e202422869.
- [24] Wang P F, Li P P, Pan Z C, et al. Photothermal-electrocatalysis interface for fuel-cell grade ammonia harvesting from the environment[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 5581.
- [25] 王丽敏, 王利清, 张一弛, 等. 光热协同催化技术在能源领域的应用[J]. 化工进展, 2017, **36**(7): 2457–2463.
- Wang L M, Wang L Q, Zhang Y C, et al. Photothermal synergistic catalytic technology in energy field[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, **36**(7): 2457–2463.
- [26] Xie B Q, Hu D, Kumar P, et al. Heterogeneous catalysis via light-heat dual activation: a path to the breakthrough in C1 chemistry[J]. Joule, 2024, **8**(2): 312–333.
- [27] Zheng J W, Lu L L, Lebedev K, et al. Fe on molecular-layer MoS₂ as inorganic Fe-S₂-Mo motifs for light-driven nitrogen fixation to ammonia at elevated temperatures[J]. Chem Catalysis, 2021, **1**(1): 162–182.
- [28] Li X Q, Zhang X, Everitt H O, et al. Light-induced thermal gradients in ruthenium catalysts significantly enhance ammonia production[J]. Nano Letters, 2019, **19**(3): 1706–1711.
- [29] 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.
- [30] Li L Q, Tang C, Yao D Z, et al. Electrochemical nitrogen reduction: identification and elimination of contamination in electrolyte[J]. ACS Energy Letters, 2019, **4**(9): 2111–2116.
- [31] Ren Y W, Yu C, Tan X Y, et al. Strategies to activate inert nitrogen molecules for efficient ammonia electrosynthesis: current status, challenges, and perspectives[J]. Energy & Environmental Science, 2022, **15**(7): 2776–2805.
- [32] Zhang G Q, Li Q J, Wang X C, et al. Diverse behaviors of N₂ on Mo centers bearing POCOP-pincer ligands and the role of π -electron configuration in regulating the pathway of N₂ activation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(4): 3747–3757.
- [33] 刘恒源, 王海辉, 徐建鸿. 电催化氮还原合成氨电化学系统研究进展[J]. 化工学报, 2022, **73**(1): 32–45.
- Liu H Y, Wang H H, Xu J H. Advances in electrochemical systems for ammonia synthesis by electrocatalytic reduction of nitrogen[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(1): 32–45.
- [34] Shipman M A, Symes M D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources[J]. Catalysis Today, 2017, **286**: 57–68.
- [35] Wang Q R, Liang D Y, Zhang Z W, et al. Single-atom catalysts for electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia: a review[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2025, **44**(6): 100599.
- [36] Tang Y, Song Y, Jia J, et al. Engineering green ammonia photoproduction from nitrogen: advances, challenges and perspectives[J]. Journal of Energy Chemistry, 2026, **112**: 111–154.
- [37] Xu M X, Bing Q M, Tu Y C, et al. Full-spectrum light-harvesting solar thermal electrocatalyst boosts oxygen evolution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(52): e202412049.
- [38] Feng C, Bi Y X, Chen C, et al. Urea-H₂O₂ defect engineering of δ -MnO₂ for propane photothermal oxidation: structure-activity relationship and synergetic mechanism determination[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, **641**: 48–58.
- [39] He H B, Ren Y Q, Zhu Y H, et al. Continuous flow photothermal catalytic CO₂ reduction: materials, mechanisms, and system design[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(12): 10480–10520.
- [40] Rao Z Q, Wang K W, Cao Y H, et al. Light-reinforced key intermediate for anticoking to boost highly durable methane dry reforming over single atom Ni active sites on CeO₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, **145**(45): 24625–24635.
- [41] Shang X F, Gu Y J, Zhou Y M, et al. Carbon-layer modulation of CoO_x@C-350 nanoreactors stabilizing Co⁰-Co²⁺ dual-active site ratio for high-efficiency ambient-pressure photothermal CO₂ methanation[J]. Advanced Functional Materials, 2026, **36**(3): e12566.
- [42] 孟祥钰, 詹琦, 武亚南, 等. 光热效应增强的 Au/RGO/Na₂Ti₃O₇ 光催化加氢性能[J]. 高等学校化学学报, 2022, **43**(3): 136–147.
- Meng X Y, Zhan Q, Wu Y N, et al. Photothermal enhanced photocatalytic hydrogenation performance of Au/RGO/Na₂Ti₃O₇[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, **43**(3): 136–147.
- [43] Chen T, Zhang X K, Wang H C, et al. Antisite defect unleashes catalytic potential in high-entropy intermetallics for oxygen reduction reaction[J]. Nature Communications, 2025, **16**(1): 3308.
- [44] Zhai T T, Gao X T, Wang H, et al. Ultrafine semi-crystalline Y-doped RuO₂ for highly active and durable proton-exchange-membrane water electrolysis[J]. Matter, 2025, **8**(5): 102141.
- [45] Medford A J, Vojvodic A, Hummelshøj J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis[J]. Journal of Catalysis, 2015, **328**: 36–42.
- [46] Yang Y, Wang P, Zhang X H, et al. Regulating the scaling relations in ammonia synthesis through a light-driven bendable seesaw effect on tailored iron catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(44): e202408309.
- [47] Liu Y, Zhang C Y, Feng J, et al. Integrated photochromic-photothermal processes for catalytic plastic upcycling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(38): e202308930.
- [48] Song C Q, Wang Z H, Yin Z, et al. Principles and applications of photothermal catalysis[J]. Chem Catalysis, 2022, **2**(1): 52–83.
- [49] Zhao B H, Sun M Y, Chen F P, et al. Photoinduced reaction pathway change for boosting CO₂ hydrogenation over a MnO-Co catalyst[J]. ACS Catalysis, 2021, **11**(16): 10316–10323.
- [50] Chen T Y, Ying Y R, Wu J, et al. Fe-N₄-anchored carbon layer patched TiO₂ cavities to construct an “in-lattice heterojunction” for enhanced photocatalytic nitrogen reduction reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(36): e202509705.
- [51] Mateo D, Cerrillo J L, Durini S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2021, **50**(3): 2173–2210.
- [52] Wang X H, Wu B, Zhu Y F, et al. Design refinement of catalytic system for scale-up mild nitrogen photo-fixation[J]. Nano-Micro Letters, 2025, **17**(1): 182.

- [53] Peng Y, Melillo A, Shi R, et al. Light-assistance in nitrogen fixation to ammonia by highly dispersed Cs-promoted Ru clusters supported on ZrO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **339**: 123143.
- [54] Peng Y, Alberio J, Franconetti A, et al. Visible and NIR light assistance of the N_2 reduction to NH_3 catalyzed by Cs-promoted Ru nanoparticles supported on strontium titanate[J]. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(9): 4938–4946.
- [55] Bian X A, Zhao Y X, Waterhouse G I N, et al. Quantifying the contribution of hot electrons in photothermal catalysis: a case study of ammonia synthesis over carbon-supported Ru catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(25): e202304452.
- [56] Mao C L, Yu L H, Li J, et al. Energy-confined solar thermal ammonia synthesis with $K/Ru/TiO_{2-x}H_x$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **224**: 612–620.
- [57] Wu T, Chang B, Li Y, et al. Laser-induced plasma and local temperature field for high-efficiency ammonia synthesis[J]. *Nano Energy*, 2023, **116**: 108855.
- [58] Mao C L, Wang J X, Zou Y J, et al. Photochemical acceleration of ammonia production by Pt_1-Pt_n-TiN reduction and N_2 activation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(24): 13134–13146.
- [59] Li Y Y, Duan M Q, Wu S, et al. Harnessing solar energy for ammonia synthesis from nitrogen and seawater using oxynitride semiconductors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, **16**(8): 2406160.
- [60] Tang Y, Liu Z P, Jia J, et al. Accelerating electron transfer dynamics for efficient nitrogen photoreduction on nitrogenase-mimicking metal-organic framework/Fe-dispersed MXene[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **358**: 124426.
- [61] Zhang L, Gu R, Zhang J Z, et al. Plasmonic bi-doped $Bi-Bi_2Sn_2O_7/Bi-g-C_3N_4$ photothermal catalysis for nitrogen fixation[J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(7): 2138–2149.
- [62] Yang H Y, Zhao Y, Huang K L, et al. Photothermally catalytic fixation of N_2 over TiO_2 loaded onto carbon paper by fast Joule heating[J]. *Rare Metals*, 2025, **44**(5): 3206–3217.
- [63] Tang Y, Xie D S, Guo X M, et al. Synergistic plasmon resonance hybridization of iron-dispersed MoO_3 /MXene for enhanced nitrogen photothermal reduction[J]. *AIChE Journal*, 2025, **71**(5): e18745.
- [64] Tang Y, Liu Z P, Jia J, et al. Plasmon-assisting surface reaction on gas-vapor-solid photothermal catalytic system for efficient ammonia photosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **511**: 161980.
- [65] Wu B B, Xue C R, Zhang C, et al. Preparation of nanoporous TiO_x powder and its enhanced photocatalytic N_2 to NH_3 conversion by solar-driven interfacial water evaporation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, **49**: 104436.
- [66] Wang S, Yu W S, Xu S Y, et al. Ammonia from photothermal N_2 hydrogenation over Ni/TiO_2 catalysts under mild conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(1): 115–123.
- [67] Chen X F, Wu L X, Bai F. NIR photothermal enhancement to achieve high-efficiency nitrogen reduction to ammonia by polyoxometalates@Fe-polydopamine[J]. *Nano Research*, 2025, **18**(1): 94907006.
- [68] Valenzuela L, Ivanez J, Keller N. Sustainable ammonia synthesis on TiO_2 -based photo-thermo catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2024, **435**: 114723.
- [69] Zhang Y N, Li S, Zheng W, et al. Computational design of catalysts for ammonia synthesis[J]. *Nano Research Energy*, 2023, **2**: e9120068.
- [70] Zhou Y L, Wang C Y, Peng X B, et al. Boosting efficient ammonia synthesis over atomically dispersed co-based catalyst *via* the modulation of geometric and electronic structures[J]. *CCS Chemistry*, 2022, **4**(5): 1758–1769.
- [71] Pinzón M, García-Carpintero R, de la Osa A R, et al. Ammonia as a hydrogen carrier: an energy approach[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, **321**: 118998.
- [72] Ramkumar G, Tamilselvi M, D Sundarsingh Jebaseelan S, et al. Enhanced machine learning for nanomaterial identification of photo thermal hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **52**: 696–708.
- [73] Ye T N, Park S W, Lu Y F, et al. Vacancy-enabled N_2 activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst[J]. *Nature*, 2020, **583**(7816): 391–395.
- [74] Wang P T, Ji Y J, Shao Q, et al. Core@shell structured $Au@SnO_2$ nanoparticles with improved N_2 adsorption/activation and electrical conductivity for efficient N_2 fixation[J]. *Science Bulletin*, 2020, **65**(5): 350–358.
- [75] Wang X X, Li S Y, Yuan Z, et al. Optimizing electrocatalytic nitrogen reduction *via* interfacial electric field modulation: elevating d-band center in WS_2-WO_3 for enhanced intermediate adsorption[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(29): e202303794.
- [76] Zhang W S, Liu T R, Tan Q M, et al. Atomically precise dinuclear Ni_2 active site-modified MOF-derived $ZnO@NC$ heterojunction toward high-performance N_2 photofixation[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(5): 3242–3253.
- [77] Zhang S C, Chen D, Chen P G, et al. Concurrent mechanisms of hot electrons and interfacial water molecule ordering in plasmon-enhanced nitrogen fixation[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(15): 2310776.
- [78] Li J Y, Du X Y, Wang X X, et al. Photo-assisted Li- N_2 batteries with enhanced nitrogen fixation and energy conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(11): e202319211.
- [79] Feng C Y, Raziq F, Hu M, et al. Photoexcitation altered reaction pathway greatly facilitate ammonia synthesis over isolated Ru sites [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(28): 2303792.
- [80] Li T F, Cheng J H, Li D, et al. Hollow spherical Ni/ZrO_2 as a superior catalyst for syngas production from photothermal synergistic dry reforming of methane[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, **14**(2): 405–418.
- [81] Zhang Z Y, Hu H M, Yang J, et al. Experimental study and optimization analysis of operating conditions on photo-thermochemical cycle of water splitting for hydrogen production based on CeO_2 catalyst[J]. *Energies*, 2024, **17**(24): 6314.
- [82] Chang F, Tezsevin I, de Rijk J W, et al. Potassium hydride-intercalated graphite as an efficient heterogeneous catalyst for ammonia synthesis[J]. *Nature Catalysis*, 2022, **5**(3): 222–230.
- [83] Mao C L, Li H, Gu H G, et al. Beyond the thermal equilibrium limit of ammonia synthesis with dual temperature zone catalyst

- powered by solar light[J]. Chem, 2019, **5**(10): 2702–2717.
- [84] Basu J, Ganguly S. Electrocatalytic nitrogen reduction reaction (NRR): a probable alternative to Haber–Bosch process (HBP)[J]. Resonance, 2023, **28**(2): 279–291.
- [85] Yu M F, Chen Y L, Gao M, et al. Interspersed Bi promoting hot electron transfer of covalent organic frameworks boosts nitrogen reduction to ammonia[J]. Small, 2023, **19**(7): 2206407.
- [86] Zhao X, Hu G Z, Chen G F, et al. Comprehensive understanding of the thriving ambient electrochemical nitrogen reduction reaction [J]. Advanced Materials, 2021, **33**(33): 2007650.
- [87] Issa Hamoud H, Wolski L, Pankin I, et al. *In situ* and operando spectroscopies in photocatalysis: powerful techniques for a better understanding of the performance and the reaction mechanism[J]. Topics in Current Chemistry, 2022, **380**(5): 37.
- [88] Sytwu K, Vadai M, Dionne J A. Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis[J]. Advances in Physics: X, 2019, **4**(1): 1619480.
- [89] Burange A S, Ahmad A, Luque R. Electrophilicity in heterogeneous catalysis: role of surface and sub-surface modification[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, **11**(13): 4315–4326.
- [90] Lu L S, Sun M H, Zhi A M, et al. Spinodal decomposition enables coherent plasmonic metal/semiconductor heterostructure for full spectrum photocatalysis[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 6479.
- [91] Li N, Ma Y, Chang Q, et al. Effective solar-driven interfacial water evaporation-assisted adsorption of organic pollutants by a activated porous carbon material[J]. New Carbon Materials, 2023, **38**(5): 925–938.
- [92] Qi Y, Yang Z Y, Jiang Y Y, et al. Platinum-copper bimetallic nanoparticles supported on TiO₂ as catalysts for photo-thermal catalytic toluene combustion[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, **5**(2): 1845–1854.
- [93] Shao M Z, Feng X L, Liu D P, et al. A layer by layer strategy for the TiO₂/Cu_xO/CeO₂ hierarchical structure supported on carbon cloth as a photocarrier-assisted photothermal catalyst with fast visible light response[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, **7** (4): 745–752.
- [94] Zhou T, Liang J N, Ye S H, et al. Fundamental, application and opportunities of single atom catalysts for Li-S batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, **55**: 322–355.
- [95] Wang B B, Zhang X Y, Cao Y M, et al. Electrooxidative activation of B–B bond in B₂cat₂: access to gem-diborylalkanes *via* paired electrolysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(14): e202218179.
- [96] Wen X L, Martirez J M P, Carter E A. Plasmon-driven ammonia decomposition on Pd(111): hole transfer’s role in changing rate-limiting steps[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(12): 9539–9553.
- [97] Zhang H, Hu Y T, Liu W Y, et al. Update of the present decomposition mechanisms of ammonia: a combined ReaxFF, DFT and chemkin study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **90**: 557–567.
- [98] 李卫东, 李逸龙, 滕霖, 等. “双碳”目标下的氢能技术与经济性研究进展[J]. 化工进展, 2023, **42**(12): 6226–6238.
- Li W D, Li Y L, Teng L, et al. Research progress on ammonia energy technology and economy under “carbon emission peak” and “carbon neutrality” targets[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(12): 6226–6238.
- [99] Chen C Q, Wu K, Ren H J, et al. Ru-based catalysts for ammonia decomposition: a mini-review[J]. Energy & Fuels, 2021, **35**(15): 11693–11706.
- [100] Hu Y L, Xu Z Y. Application of photocatalytic nanomaterials in photoelectrochemical biosensors[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, **1948**(1): 012144.
- [101] Kim M, Lee J H, Nam J M. Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications[J]. Advanced Science, 2019, **6**(17): 1900471.
- [102] 李钟帆, 竺新波, 邬晨, 等. 等离子体协同催化强化氨分解制氢的研究进展[J]. 现代化工, 2025, **45**(1): 42–45, 50.
- Li Z F, Zhu X B, Wu C, et al. Progress on plasma-induced catalytic enhancement of ammonia decomposition for hydrogen production[J]. Modern Chemical Industry, 2025, **45**(1): 42–45, 50.
- [103] Yoon Y, Nagasawa T, Kim K. Simple electronic descriptor for predicting the catalytic activity of ammonia synthesis and decomposition[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2025, **42**(13): 3185–3193.
- [104] Liu H W, Zhang Y N, Liu S B, et al. Ni–CeO₂ nanocomposite with enhanced metal-support interaction for effective ammonia decomposition to hydrogen[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **473**: 145371.
- [105] Chen Y H, Lin X Y, Li W H, et al. Harnessing photo-to-thermal conversion in sulfur-vulcanized mxene for high-efficiency solar-to-carbon-fuel synthesis[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(33): 2400121.
- [106] Zhang Q Q, Chen Z Y, Ye Y T, et al. Ternary Schottky-p-n heterojunction strategy for enhancing photothermal dry reforming of methane[J]. Science Advances, 2025, **11**(29): eadv5078.
- [107] Li W, Yue F, Shi M K, et al. Thermally assisted photocatalytic industrial flue gas CO₂ conversion: 100% selective CO production *via* synergistic adsorption-conversion in NH₂-MXene – MOF hierarchical interfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(39): 33233–33244.
- [108] Li Y F, Zhang S Q, He C M, et al. Modulation of Schottky barrier height and electronic structure in transition-metal@nitrogen-doped-carbon core-shell cocatalysts loaded with Mn_xCd_{1-x}S nanorods for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(3): 2315–2327.
- [109] 张馨儿, 裴刘军, 周雨蝶, 等. 基于TiO₂的光催化剂利用太阳能裂解水制氢研究进展[J]. 化工进展, 2025, **44**(3): 1298–1308.
- Zhang X E, Pei L J, Zhou Y D, et al. Progress of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen production by water splitting with solar energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(3): 1298–1308.
- [110] Liu P, Sun L W, Zhang Z S, et al. Hydrogen production from ammonia decomposition catalyzed by Ru nano-particles in alkaline molecular sieves under photothermal conditions[J]. Molecular Catalysis, 2023, **543**: 113160.
- [111] Yuan Y G, Zhou L N, Robotjazi H, et al. Earth-abundant photocatalyst for H₂ generation from NH₃ with light-emitting diode illumination[J]. Science, 2022, **378**(6622): 889–893.
- [112] 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.
- [113] Liu J M, Liu W X, Li Z H, et al. Mitigating hydrogen poisoning for robust ammonia-to-hydrogen conversion over photothermal

- catalysts[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(12): 10470–10479.
- [114] Sousa A, Rendon Patino A, Garzon Tovar L, et al. Ammonia decomposition *via* MOF-derived photothermal catalysts[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(8): e202401896.
- [115] Sousa A, Mateo D, Garzon-Tovar L, et al. Unlocking low-temperature ammonia decomposition *via* an iron metal-organic framework-derived catalyst under photo-thermal conditions[J]. Small, 2025, **21**(13): 2570101.
- [116] Rendon-Patiño A, Wang X, Duran-Uribe S, et al. Carbon-coated urchin-like silica nanospheres for enhanced photothermal catalysis[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(12): e202500068.
- [117] 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.
- [118] 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.
- [119] Li J L, Sheng B W, Chen Y Q, et al. Utilizing full-spectrum sunlight for ammonia decomposition to hydrogen over GaN nanowires-supported Ru nanoparticles on silicon[J]. Nature Communications, 2024, **15**(1): 7393.
- [120] 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.
- [121] 胡利华, 陈境焯, 童金明, 等. Fe/Co/Ni 基催化剂制备及氨分解制氢性能[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(8): 1–10.
- Hu L H, Chen J Y, Tong J M, et al. Synthesis of Fe/Co/Ni based catalysts and NH₃ cracking performance for H₂ production[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(8): 1–10.
- [122] Pashchenko D. Ammonia-fueled solar combined cycle power system: thermal and combustion efficiency enhancement *via* solar-driven ammonia decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **142**: 232–243.
- [123] Shuang E, Sun J X, Wang K Y, et al. Dual-function TiO₂/biochar composites for NH₃ capture and decomposition[J]. Journal of Environmental Management, 2025, **394**: 127574.
- [124] Yang Z H, Jing X C, Liu R H, et al. Gas- and liquid-phase catalysts for solar-driven catalytic ammonia decomposition[J]. Advanced Sustainable Systems, 2025, **9**(12): e00855.
- [125] Guan Y Q, Wen H, Cui K X, et al. Light-driven ammonia synthesis under mild conditions using lithium hydride[J]. Nature Chemistry, 2024, **16**(3): 373–379.
- [126] Guo Q, Liu J H, Lv C Q. Theoretical study of ammonia decomposition mechanism on RuNi bimetallic catalysts using density functional theory[J]. Chemical Physics Letters, 2025, **867**: 142004.