

光热催化的机理、材料及改性策略

雷琬莹, 杜 易, 杨鑫鑫, 谭自强, 高 智, 李世盛, 张新曙

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 光热催化是一种结合了典型光催化和传统热催化过程的新型技术, 能够有效利用全光谱太阳能, 在温和的反应条件下催化多种化学反应, 具有绿色可持续的优点。本文首先介绍了光热催化的机制, 重点介绍了光热转换原理中的等离子体转换和非等离子体转换过程, 将光热催化分为光辅助热催化、热辅助光催化和光热协同催化。随后总结归纳了各类光热材料, 包括金属、半导体、碳材料和金属有机框架等, 以及目前提升光热性能的有效策略, 如通过能带工程和形貌调控增加太阳能的吸收; 通过构建异质结的策略增加载流子的分离效率; 通过隔热、抑制红外辐射和储热的方式进行有效的热管理等。最后讨论了光热催化存在的难题及未来研究的方向。

关键词: 光热催化; 光热转换; 光热材料; 改性策略

中图分类号: O644.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1298-15

网络出版时间: 2025-03-24



自工业革命以来, 人类对化石燃料的过度利用导致了全球的能源短缺和严重的环境问题。因此急需开发一种清洁可持续的能源利用技术^[1-2]。太阳能作为最具潜力的可再生能源, 已经受到广泛的研究利用。目前, 太阳能的利用方式主要包括光催化^[3-5]、光伏发电^[6]和太阳能加热^[7]。光催化可以通过催化剂吸收太阳光产生高能载流子驱动氧化还原反应。光催化可以在相对温和的条件下进行, 降低能耗, 提高产品的选择性^[8-9]。然而, 由于催化剂的电子结构限制, 常见的光催化普遍只能利用紫外及部分波长范围的可见光(约占太阳辐射总量 50%)参与催化反应, 而有接近 50%的红外(IR)辐射能量很难通过光催化来利用。同时, 由于载流子复合而产生的额外能量也被损耗, 无法得到有效的利用。现阶段光催化不具备热催化效率高、应用广泛以及催化剂易制备的优点, 很难用于实现工业生产^[10]。

光热催化将太阳能介导的光化学过程和太阳光诱导的热催化过程集成到一个单元中, 产生互补和协同效应^[11]。催化剂可以通过光热转换进一步吸收更大范围的太阳光, 产生高能载流子直接参与化学反应^[12-13], 未能直接参与反应的载流子

将会弛豫产生热量^[14], 来间接促进反应进行。光热催化兼具了热催化的高效催化速率的优点和光催化能耗低、污染小和选择性高的特点, 避免了热催化反应温度高、副反应多、催化剂易失活等问题^[15], 通过利用光热效应产生的热能, 降低反应的能耗, 避免部分副反应的发生同时降低催化剂失活的可能。且光热催化加强了太阳光利用率, 有望将光热催化反应速率提高到工业水平^[16], 光热催化优异的太阳能利用率、较高的催化反应速率、温和的反应条件以及较低的污染可以作为传统光催化和热催化的替代方案^[17-18]。

本文首先介绍了光热催化的基本机理, 主要讨论了非辐射弛豫光热转换过程, 将光热转换机制分类为等离子体转换、非等离子体转换和晶格振动等模式。随后按照光催化和热催化在催化反应中的贡献对光热催化进行了分类, 包括光辅助热催化、热辅助光催化和光热共催化。总结归纳了各类光热材料, 包括金属、半导体、碳材料等, 并综述了提升光热性能的有效策略, 包括增强光吸收, 提高载流子的分离效率以及有效的热管理。最后讨论了光热催化存在的难题及未来研究的方向。

收稿日期: 2025-01-03。 修订日期: 2025-02-15。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902443); 陕西省自然科学基金项目(2024JC-YBQN-0155); 陕西省教育厅重点科研计划项目(22JY039)。

第一作者: 雷琬莹(1991—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-03. Revised date: 2025-02-15.

First author: LEI Wanying (1991—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: leiwy@xauat.edu.cn

1 光热催化机制

光热催化与光催化类似, 都是利用太阳能驱动化学反应, 但在反应机理上又有所不同。两者的区别是, 单独光催化是利用太阳能激发半导体材料, 形成具有能一定能量的载流子, 从而驱动化学反应; 而在光热催化过程中, 当催化剂受到太阳光辐照后, 形成高能载流子或通过 IR 辐射、非辐射弛豫等产生热能^[19-20], 通过高能载流子或者热能激发氧化还原反应, 对于大部分光热催化反应适当的热能参与有助于加快载流子的动力学迁移、反应物的传输或降低反应能垒; 高能载流子的形成有利于降低反应温度、加快反应物的吸附及转换^[21-22]。与单独的光催化相比, 热能的转换不仅提高了太阳能的利用率, 同时还增加了反应活性; 与传统的热催化相比, 光热催化避免了催化剂在高温下团聚导致的失活。因此, 光热催化比单独的光催化和热催化更具优势^[10]。

1.1 光热转换

光热转换过程可以分为 2 种模式: 一种是直接转换过程, 主要依赖于材料对 IR 辐射的吸收, 可以直接转化为热能; 另一种是间接转换过程, 主要来源于载流子的非辐射弛豫, 可以间接地转化为热能并通过晶格振动的方式向外传递。光热材料的光热转换能力主要来源于电子弛豫和非辐射复合的间接转换过程^[23]。根据电子的产生方式, 间接转换过程又可以分为等离子体转换和非等离子体转换 2 种类型。

等离子体转换生成热量是基于等离子体激元材料(包括金属和半导体)的局域表面等离子体共振(LSPR)效应^[24]。如图 1a 所示, 当光子的频率与等离激元表面电子的固有频率相同时, 自由电子会发生集体振荡, 产生共振^[25-26], 使材料具备较强的光吸收能力, 从而激发更多的电子。这些高能电子一部分可以通过辐射途径, 以光的形式损耗; 另一部分则通过电子-声子相互作用而弛豫, 从而产生热量, 这种碰撞产生的热量通过声子-声子耦合传递到周围介质, 促使周围温度快速增加^[27]。

非等离子体转换主要依赖于非等离子体半导体材料的非辐射弛豫以及其它材料的分子热振动(例如, 碳材料、金属-有机框架、有机材料)。如图 1b, 非等离子体半导体通过本征带隙的激发跃迁来吸收光, 从而产生电子-空穴对^[28]。其中一部分被激发的电子可以通过俄歇复合或 Shockley-Read-Hall 复合弛豫到较低的能态, 产生的能量可以通过声子发生非辐射形式弛豫从而产生热量。另一部分则通过发射光子的辐射弛豫动, 如图 1c, 当入射光能与分子中的电子跃迁能匹配时, 电子可以从基态激发到更高能量的轨道, 光生电子通过电子-振动耦合弛豫回基态, 在分子中产生热量。部分碳材料和有机材料具有丰富的共轭 π 键, 即使在照射能量较低的情况下, 也可以促进电子的激发^[22, 29-30], 从而使其具有较强的光吸收能力, 并且有利于在电子弛豫过程中产生热量。

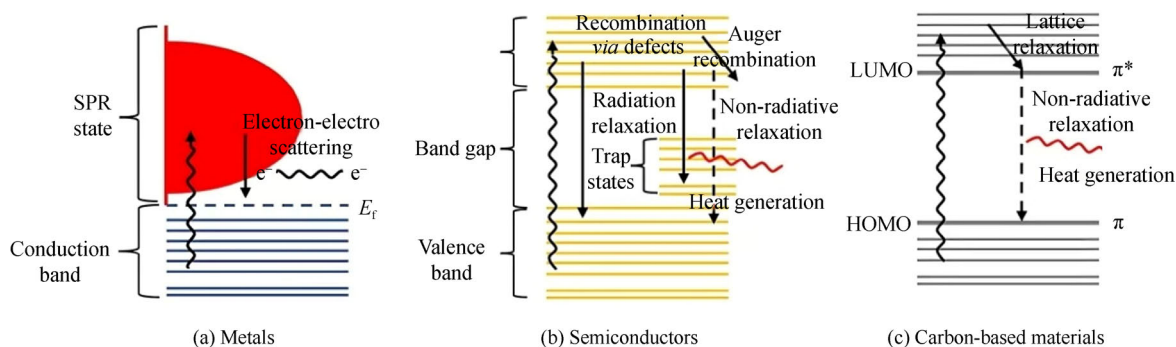


图 1 光热转换机制

Fig. 1 Photothermal conversion mechanisms

1.2 光热催化分类

根据热能在光热催化的贡献度将其分为 3 类: 光辅助热催化、热辅助光催化和光热协同催化^[31-32]。

光辅助热催化的本质是热催化过程, 当光激发的载流子能量不足以驱动氧化还原反应, 而是通过晶格振动、非辐射复合或者等离子共振效应产生热能, 提高催化剂表面的局部温度, 通过热催化过程

实现化学反应^[33]。相较于传统热催化, 此过程能够降低能量供给, 避免催化剂在高温下的失活。

热辅助光催化的本质是光催化过程, 当光致热能不足以跨越化学反应中的能垒, 催化反应的进行依赖于光激发形成的高能载流子。但热能的产生可以加速光生载流子的迁移、加快反应物的传输并降低反应的表现活化能^[31]。相较于单独光催化, 此过程可以有效

利用太阳能, 利用热能提升催化反应的性能。

在光热协同催化过程中, 高能载流子和热能分别驱动反应发生相应的光催化过程和热催化过程, 即光催化和热催化协同作用促进反应, 其催化活性远超单独的光催化或热催化性能^[34]。

2 光热材料的分类

理想的光热材料须满足几个要求^[35]: 1) 以最小的透射率和反射率吸收全波长的太阳能; 2) 太阳能有效转换成热能且形成高能载流子; 3) 高效的催化活性。表 1 为典型光热催化剂的光热机制和应用。

2.1 金属

金属纳米粒子是光热催化中应用最广泛的光热材料, 其光热转换主要源于 LSPR 效应和非辐射弛豫^[35–36]。

Au、Ag 和 Pt 是常见的具有 LSPR 效应的金属材料。负载了 Au 的多孔碳(Au/ZPC)在 200~1100 nm 之间表现出宽范围的光吸收, 并且具有 45% 的高光热效率。与相同温度下的热催化相比, Au/ZPC 催化剂在 808 nm 的激光照射下还原 4-硝基苯酚(4-NP)的速率提升了 2 倍(见图 2a), 在 1000 s 内 Au/ZPC 的温度由 25 °C 升高到 49 °C(见图 2b)。而且通过光热催化还原 4-NP 的活化能远低于热催化(74.16 vs. 104.26 kJ/mol)^[37]。相比于 Au NPs, Ag NPs 通过 LSPR 效应产生的热量高出 Au NPs 的 10 倍左右^[38]。

将 Ag/Na 引入石墨氮化碳/NiFe 层状双氢氧化物 (Ag/NaCNN/NiFe-LDH)^[39], 利用 Ag 的 LSPR 效应, Ag/NaCNN/NiFe-LDH 的温度在 120 s 内升高至 115.7 °C, 光热协同作用使催化剂的产氢量提高至 5.43 mmol/h, 是 NiFe-LDH 的 10 倍(见图 2c~图 2d)。Li 团队发现 Pt NPs 的引入使得 Pt/Mn-TiO₂ 催化剂在全光谱照射下, 温度升高至 195 °C(见图 2e)。其中, 0.65 Pt/Mn-TiO₂ 催化剂的甲苯转化率可达 90.4%, 且在焦炭和水存在下至少可保持 30 h 的稳定活性(见图 2f)^[40]。除此之外非贵金属 Bi 也具有优异的 LSPR 效应。利用 CDs 精确的原位限域特性, 将高密度、单分散的双金属有效地固定在 NiAl-LDH 纳米花球表面制备了 Bi-CDs/LDH 催化剂(BCL)。具有 LSPR 效应的等离激元 Bi 增强了光吸收, 不仅产生了高能电子, 而且增强了 LDH 纳米花球的导电性。在模拟太阳辐射的条件下测量表面温度。在光照 60 s 内, Bi-LDH、CDS-LDH 和 BCL-4 的表面温度分别从室温迅速升高到 69、79 °C 和 109 °C(见图 2g)。这种快速的温度骤升归因于 Bi 引入的 LSPR 效应和 CDs 的显著的光热转换能力。升高的表面温度可以提供额外的动力学, 显著加快了反应速率。三元 BCL 催化剂在 Bi-CDs 整合后表现出显著增强的催化效率。在 BCL 系列中观察到的增强的 C1 和 C2 产量与 Bi-CDS 含量正相关, 其中 BCL4 催化活性最高,

表 1 典型光热催化剂的光热机制和应用

Table 1 The mechanism and applications of the typical photothermal catalysts

Catalyst	Photothermal mechanism	Absorption wavelength/nm	Local temperature/°C	Application	Ref.
Au/ZPC	LSPR	200–1100	49	4-nitrophenol reduction	[37]
Ag/NaCNN/NiFe-LDH	LSPR	300–800	115.7	H ₂ evolution	[39]
Pt/Mn-TiO ₂	LSPR	Full spectrum	195	C ₇ H ₈ conversion	[40]
Bi-CDs/LDH	LSPR	200–1000	109	CO ₂ reduction	[41]
TiO ₂ @TiO _{2-x}	Nonradiative relaxation	400–800	37	H ₂ evolution	[42]
AMO	Nonradiative relaxation	200–1000	212	C ₇ H ₈ conversion	[43]
WO _{3-x} /ZIS	LSPR	300–1500	22.6	H ₂ evolution	[44]
CN/CuS	LSPR	300–800	56.7	H ₂ evolution	[45]
CuS	LSPR	300–900	65	Methylene blue degradation	[46]
CNGO	LSPR	300–2500	28.9	PMS conversion	[47]
BMO/rGO	LSPR	200–800	68	CO ₂ reduction	[48]
GQD-SPNs	LSPR		45	Photothermal therapy	[49]
CDs/TCN	Thermal vibrations of molecules	300–700	40.5	H ₂ evolution	[50]
WO ₃ -NCDs	Thermal vibrations of molecules	300–800		Cyclohexane oxidation	[51]
Co-MOF-74/ZnIn ₂ S ₄ /CNF	LSPR	200–800	94.8	Degradation of aromatic compounds	[52]

ZPC is ZIF-8 derived porous carbon, LDH is layered double hydroxides, AMO is amorphous manganese oxide, ZIS is ZnIn₂S₄, CN is g-C₃N₄, CNGO is graphene oxide (GO) coupled graphitic carbon nitride (CN), BMO is Bi₂MoO₆, rGO is reduced graphene oxide, GQD-SPNs is graphene quantum dots/semiconducting polymer nanocomposites, CDs is carbon dots, TCN is tubular carbon nitride, NCDs is N-doped carbon dots, MOF is metal-organic frameworks, CNF is cellulose nanofiber, LSPR is localized surface plasmon resonance.

CO、CH₄、C₂H₄ 和 C₂H₆ 的产量峰分别为 19.78、5.16、1.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 2.17 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, C₂H₄ 和 C₂H₆

产量分别超过 LDH 单体产量 11.25 倍和 14.47 倍 (见图 2h)^[41]。

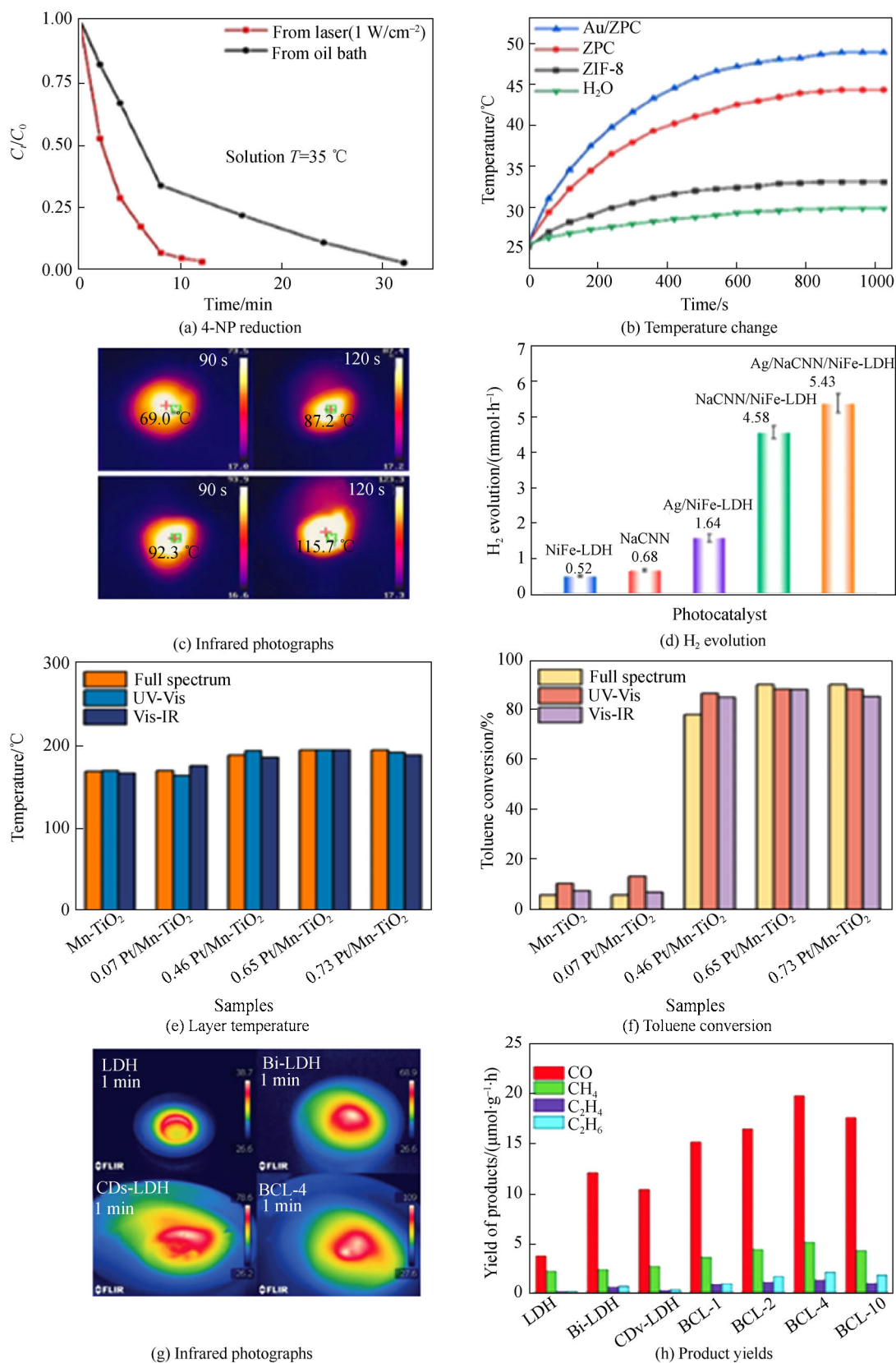


图 2 金属的光热催化性能^[37, 38-40]

Fig. 2 Photothermal catalytic performance of metals^[37, 38-40]

2.2 半导体

半导体材料由于其低成本、高消光系数, 对可见光和近 IR 光吸收具有较强的优势, 能够应用于光热催化^[53]。半导体对太阳能的转换原理是通过本征带隙吸收; 此外, 某些半导体如非计量比的金属氧化物如氧化钨和金属硫族化合物如硫化铜等具有 LSPR 效应, 可以有效吸收太阳光^[54]。

二氧化钛(TiO_2)是典型的半导体材料, 通过元素掺杂和制造氧空位等策略可以使其吸收可见光甚至近 IR 光。通过金属铝还原黑色 TiO_2 , 在结晶性高的 TiO_2 表面形成具有非晶结构的 TiO_{2-x} 壳层($\text{TiO}_2@\text{TiO}_{2-x}$), 如图 3a, 此样品可吸收从紫外光至近 IR 光范围的太阳光, 太阳光吸收率达到了 65%, 远高于高压氢化 TiO_2 (30%)和纯 TiO_2 (5%)。如图 3b 所示, 在 AM 1.5 G 氙灯模拟太阳光的照

射下, 30 s 内 $\text{TiO}_2@\text{TiO}_{2-x}$ 的温度升高到 37 °C, 促使更多的电子激发和弛豫, 并增强了热发射, 促进了反应的进行。独特的核壳结构和强吸光性保证了水清洁和裂解水制氢效率^[42]。2 种或 2 种以上锰氧化物异质结具有光生载流子分离效率高、催化活性位点丰富、光吸收性好等特点, 因此表现出巨大的光热催化氧化潜力。Zhang 等^[43]通过复合氧化锰和四氧化三锰异质结形成无定形氧化锰(AMO)实现了高效光热催化分解甲醇。在相同温度下评价了 AMO 异质结构催化剂在全光谱照射和黑暗下的催化活性。AMO 在至少 5 个温度点(193、203、212、226 °C 和 233 °C)上表现出比单独热催化氧化更好的甲苯光热催化降解性能(见图 3c~图 3d), 这表明光不仅起到热源的作用, 而且还促进了催化反应。

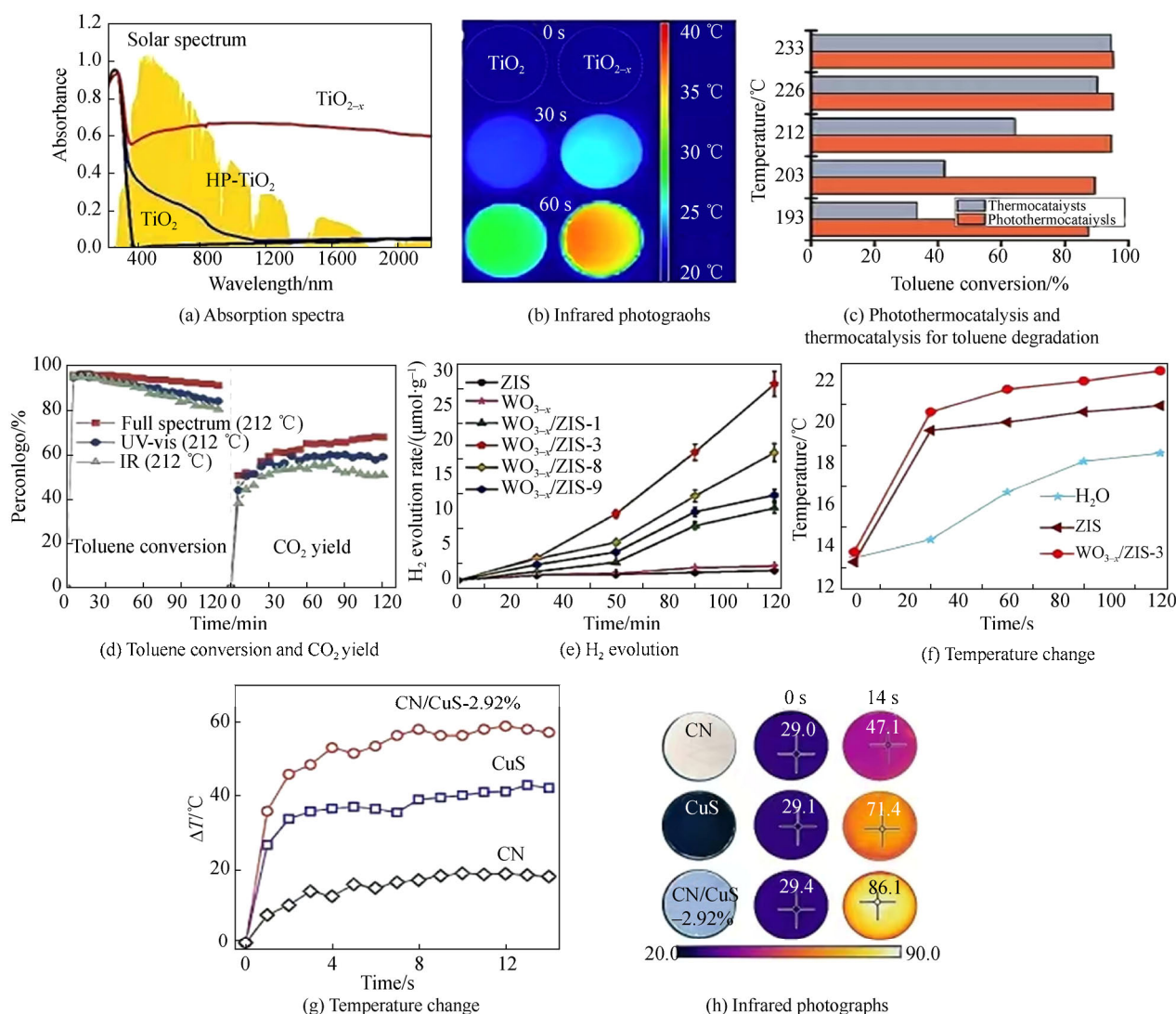


图 3 半导体的光热催化性能

Fig. 3 Photothermal catalytic properties of semiconductors

非化学计量比的氧化钨(WO_{3-x})则表现出强烈且可调的 LSPR 效应, 是一种良好的光热材料。如图 3e 所示, WO_{3-x} 与 ZnIn_2S_4 复合($\text{WO}_{3-x}/\text{ZIS}$)构建的催化体系在近 IR 光照射下的产氢效率可以达到 $14.05 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在近 IR 光照射下 $\text{WO}_{3-x}/\text{ZIS}$ 的最终温度达到 22.6°C , 远高于纯水和 ZIS(见图 3f)。 WO_{3-x} 量子点具备的 LSPR 效应不仅拓宽了复合材料的光响应范围, 而且其光热效应可以提高 $\text{WO}_{3-x}/\text{ZIS}$ 复合体系的局部反应温度, 导致光生载流子的分离加快, 从而提升催化活性^[44]。铜的硫族化合物具有与 Au NPs 相当的光热性能, 硫化铜(CuS)在光照后 d 带电子的跃迁及 LSPR 效应, 使其在可见光和近 IR 光具有高的吸收能力, 光热转化效率达到 25.7% ^[55-56], 将 CuS 纳米片和石墨氮化碳(CN)复合(CN/CuS)可以实现光化学效应和光热效应的协同作用。CuS 纳米片作为“热点”, 在可见光/近 IR 光照射下使光催化剂周围的温度快速升高, 有利于提高载流子密度, 加速载流子迁移率, 减小反应电位并促进表面氧化还原动力学, 从而促进光催化活性。如图 3g~图 3h 所示, 在模拟太阳光的连续照射下 CN/CuS 复合材料和原始 CuS 的温度变化(ΔT)分别约为 56.7°C 和 42.3°C , 明显大于纯 CN 的温度变化($\Delta T \approx 18.1^\circ\text{C}$), CN/CuS 复合材料方法显著的光催化析氢性能比原始 CN 提高了 44.5 倍^[45]。研究发现平均直径为 $\sim 2.3 \mu\text{m}$ 花状 CuS NPs 具有较高的可见光和近 IR 吸收能力, 在 $300\sim 900 \text{ nm}$ 波长范围内观察

到很强的宽带吸收。在太阳光照射下, 40 min 内 CuS NPs 的反应体系的温度可以从 25°C 升高到 65°C , 在光热辅助系统中, 光降解亚甲蓝速率提高了 $\sim 212.7\%$ 。一方面, CuS 中的载流子转移速率和光激发效率都随着温度的升高而增加。另一方面, CuS 附近形成的温度梯度可以促进衬底的扩散^[46]。

2.3 碳基材料

碳基材料如氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)和碳量子点(CODs)具有独特的物理化学性质, 优异的载流子迁移率、高表面积、高热导率和良好的机械性能、同时具有一定的光热效应, 在光热催化中可以发挥其潜在能力^[57-61]。

石墨烯材料在宽波长范围内具有强的光吸收能力, 光激发载流子在振动弛豫时可以快速进行局部加热。GO 的光热效应机制与贵金属类似, 主要是由 LSPR 引起的。在 GO 偶联 CN 复合材料光催化还原过氧一硫酸盐(CNGO/PMS/Light)体系中, 系统的温度升高^[47]。反应温度的升高促进了电荷分离和分子碰撞, 加速了降解反应的进行, 使双酚 A 的降解率达到了 98%。基于 UV-Vis-NIR 吸收光谱分析, CN 仅利用了 80.0% 的紫外光能量、17.6% 的可见光能量和 6.4% 的近 IR 光能量, 占整个光谱的 15.2%。相比之下, CNGO 获得了 94.3% 的紫外光能, 66.2% 的可见光能, 64.5% 的近 IR 光能, 占整个太阳光的 66.4%。GO 的引入显著提高了材料的光吸收能力, 增强了其光热催化性能(见图 4a~图 4b)。通过原位

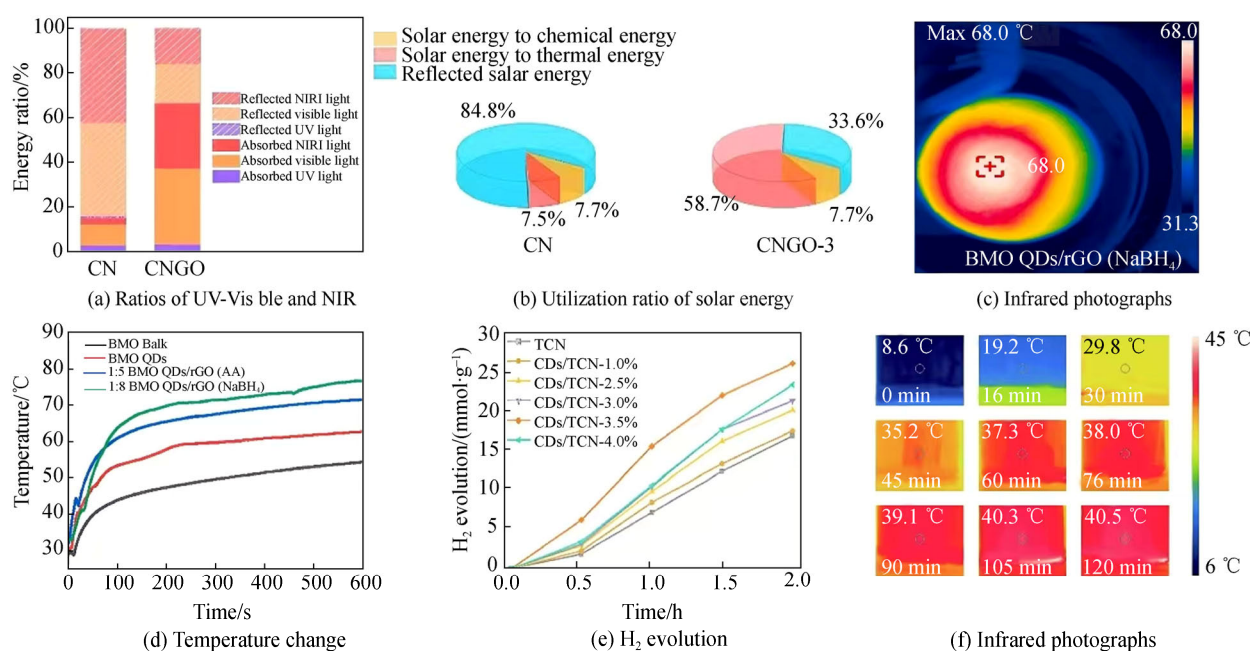


图 4 碳材料的光热催化性能

Fig. 4 Photothermal catalytic properties of carbon materials

构建 0D/2D 钼酸铋(BMO)/rGO 异质结,在 AM 1.5 G 氙灯模拟太阳光的照射下,催化剂温度在 10 min 内快速升至 68 °C(见图 4c~图 4d)。其中 1:5 BMO/rGO (NaBH_4)光催化还原 CO_2 性能达到了 186.87 $\mu\text{mol/g}$,是 BMO QD 的 4.64 倍^[48]。零维石墨烯量子点(GQDs)由于其良好的近 IR 吸收、高的 PTCE 和优异的热导率,也被用作光热化学材料^[49,62–64]。使用石墨烯量子点/半导体聚合物纳米复合材料(GQD-SPNs)的增强纳米酶,通过光热效应为肿瘤治疗提供增强的纳米酶活性^[49]。CQDs 也同样具有优异的光热效应。将碳点负载在中空管状氮化碳(CDs/TCN)表面,可以用于光热催化分解水/海水制氢^[50]。在 TCN 隔热效应的辅助下,CDs 的光热效应大大提高了 CDs/TCN 复合体系的表面温度,TCN 光催化分解水体中的液体温度在 300 W 氙灯照射 2 h 后从 8.6 °C 升高到 36.7 °C,而 CDs/TCN-3.5%在相同条件下最终温度高达 40.5 °C,局部表面温度升高增强了产氢性能,最高的光催化产氢速率为 12.94 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,大约是 TCN 的 1.53 倍(见图 4e~图 4f)。此外,N 掺杂 CQDs 与 WO_3 复合形成的催化剂在光热协同催化下表现优异的环境氧化性能^[51]。

2.4 金属有机框架

MOFs 作为一类新型的无机-有机杂化超分子材料也可以作为光热材料^[65]。将 Co-MOF-74 空心纳米管与 ZnIn_2S_4 复合形成的具有独特核壳结构的催化剂(CZ),在最初的 10 min 内吸收光并将其转化为热量,30 min 后达到平衡吸收和散热,CZ 粉末表面温度为 69.7 °C,在 1.5 倍光强度下,CZ 粉末最高表面温度为 75.6 °C,将 CZ 与纤维素纳米纤维复合制得的气凝胶(CZC)最高表面温度更是达到了 94.8 °C,相比之下,纯 ZnIn_2S_4 的表面温度略有增加。且 2 种样品的 CO_2 还原速率更是明显高于纯 ZnIn_2S_4 ^[52]。

3 光热催化剂改性

光热催化虽然同时利用了高能载流子与光致热两种效应,协同作用于催化反应中,但其性能仍受制于光催化和热催化面临的难题,如光吸收范围窄、利用率低,载流子复合率高和热量易损失等。常见的改性方式有增强光吸收,提高催化剂对太阳能的利用率;加快光生载流子的传输速率、减少电子-空穴对的复合,从而使其能高效的应用于催化反应中;进行有效的热管理,降低光热效应产生的热量损失,使热量集中作用在催化反应等^[66–68]。

3.1 增强光吸收

从太阳光吸收的角度来看,可见光区域占太阳能总能量的 44%,IR 光占 53%。大多数传统半导体只能吸收紫外线及部分可见光(约占太阳光的 50%)。有效的光吸收是提高光热催化效率的首要 and 关键步骤。较高的太阳能利用率才足以产生高浓度的高能载流子和热能,促进光热反应的进行。通常采用能带工程和形貌调控的策略改善催化剂的光吸收^[22]。

3.1.1 能带工程 半导体能够吸收大于或等于其禁带宽度能量的太阳光,激发其电子发生跃迁,形成高能载流子。因此提高催化剂的光吸收的有效手段是能带工程,通过适当减小半导体的带隙能够使其吸收更多波长范围的太阳光从而优化材料对太阳能的利用率(见图 5a)。元素掺杂是最常用的能带工程之一,在半导体光催化剂,尤其是金属氧化物中研究最广泛。通过引入低于半导体 CB 最小值或高于 VB 最大值的杂质能级可以引起材料电子结构的改变,使其产生额外的带内能级,减小带隙,起到拓宽材料光吸收范围的目的^[69–70]。通过将 N 掺杂 TiO_2 纳米花与 TiO_2 混合煅烧可制备均匀涂覆 TiN 的 N 掺杂 TiO_2 (TNT),以光热驱动 MgH_2 的氢储存。合成的 TiO_2 呈现直径为 1.0~1.5 μm 的花状多级微球,由厚度为 20 nm 的密集堆叠均匀纳米片组装而成。

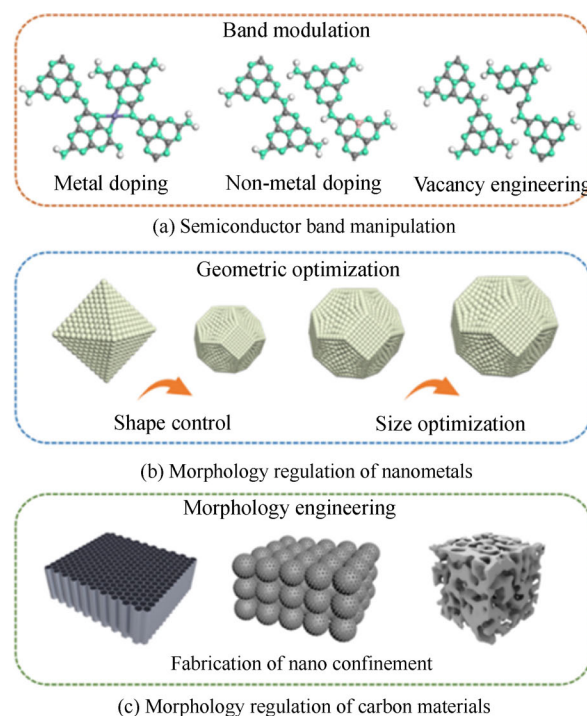


图 5 增强光吸收的策略^[22]

Fig. 5 Strategies to enhance light absorption^[22]

通过氮化使得 TiO_2 的光吸收范围更广(见图 6a), 在 19 个太阳的光照射强度下, 单独 TiO_2 的表面温度在 15 min 内只能达到 171 $^{\circ}\text{C}$ 。相比之下, TNT5 和 TNT20 分别可以达到 241 $^{\circ}\text{C}$ 和 283 $^{\circ}\text{C}$ 的高温。经过计算 TiO_2 的带隙为 2.97 eV, 而 TNT3 的带隙降低至 1.89 eV(见图 6b)^[71]。此外, 金属原子掺杂引入杂质能级也可以提高催化剂对太阳光的吸收。通过 Cu 掺杂 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (ZCS) 可以制备具有优异的光催化制氢性能的材料(CZ), Cu 掺杂可以引起半导体导带和价带的偏移, 导致缺陷能级的产生, 从而导致带隙宽度减小, 加强光吸收(见图 6c)。通过 Kubelka-Munk 法分析 10%-CZ(质量分数)和 ZCS 的带隙, 如图 6d 所示, ZCS 和 10%-CZ 的带隙分别为 2.31 eV 和 2.26 eV。在氩

灯照射下, CZ 的产氢速率达到 1904 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 大约是 ZCS 的 1.7 倍^[72]。

空位工程通过在晶格中引入缺陷或空位也能调控半导体的能带结构。在完美的晶格中, 每个原子与其相邻原子都有特定的位置和配位数。当引入空位可以引起晶格出现缺陷, 并改变半导体的电子结构^[70]。空位通常会在带隙内形成中间能级, 从而改变半导体的光响应能力。Li 团队制备富含氧空位的 $\text{Ni}/\text{SrTiO}_{3-x}$ 催化剂可以实现高效的 CO_2 还原^[73]。由于氧空位的引入使得催化剂的带隙从 3.08 eV 下降到 2.81 eV, 较小的带隙使得其能更有效的利用太阳光用于产生高浓度的高能载流子和热能。在光热条件下, $\text{Ni}/\text{SrTiO}_{3-x}$ 的 CO_2 转换率达到 78% 远高于 Ni/SrTiO_3 (34%)。

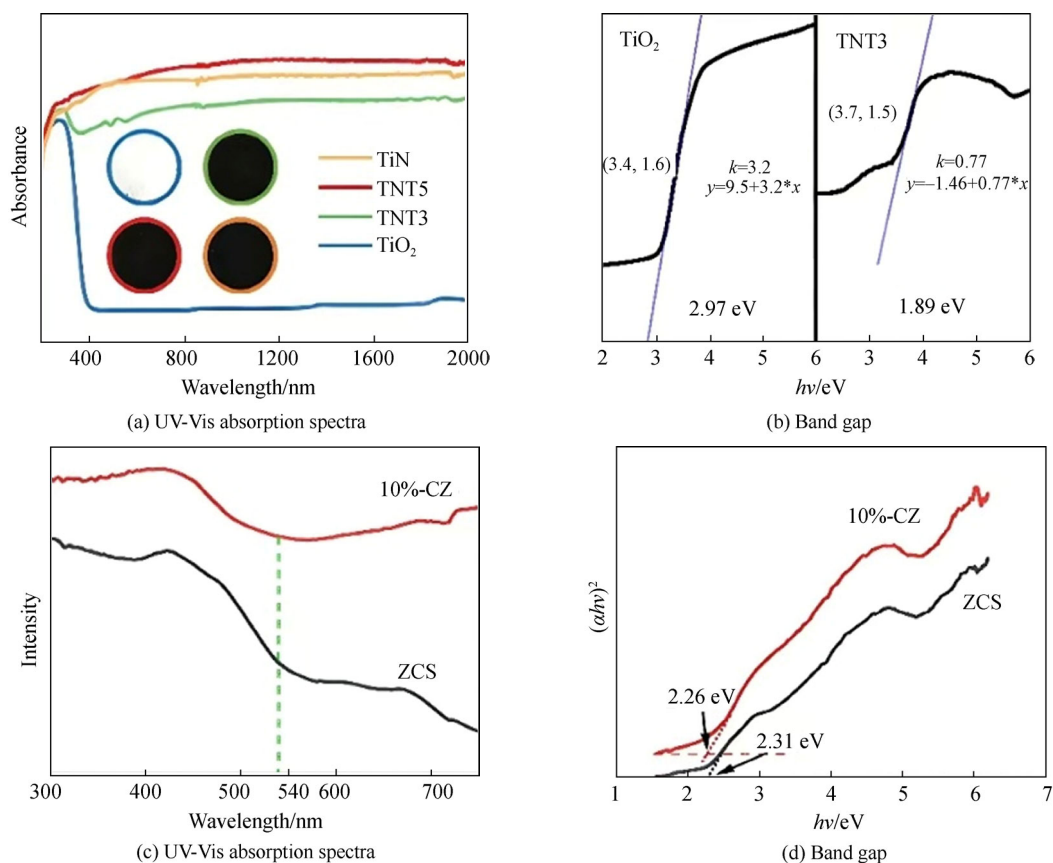


图 6 紫外-可见吸收光谱和禁带宽度^[71-72]

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra and band gaps^[71-72]

3.1.2 形貌调控 对于具有 LSPR 效应的金属颗粒来说, 其光吸收能力主要由金属特性、尺寸和形状控制(见图 5b)。如 Au NPs 的形状和形貌在 LSPR 诱导的热量产生中起着重要作用。与纳米球相比, 纳米棒的加热效率显着提高。此外, 薄的平面结构具有比纳米棒更高的加热效率^[74]; 根据研究, 由于散射增加, 当纳米颗粒的尺寸增加时, 光热转换效

率会降低^[75]。对于不同的金属, 其光热转换效率具有明显的区别, 如在相同条件下 Ag NPs 在光照下产生的热量能比 Au NPs 高出 10 倍之余^[39]。

对于碳材料通常通过构建纳米结构使其中的孔作为光学微腔, 可以使入射光发生多次反射和散射, 来增强光与材料的相互作用, 进一步提高全光谱太阳光的吸收效率(见图 5c)。例如, 碳纳米管由于其

独特结构,在近 IR 范围内表现出强烈的一维光子吸收,这使得其具有强烈的光吸收特性^[67]。同样由于碳材料容易团聚,降低其比表面积从而影响光吸收,因此可以通过构建 3D 结构使其保持分散从而增大比表面积,促进催化剂对太阳光的吸收。曹青青等^[76]研究的 SiO₂ 增强自敏性氮化碳微球通过引入 SiO₂ 为自敏性氮化碳(SSCN)提供了分散位点,改善了 SSCN 较为严重的团聚现象,加强了其对太阳光的吸收。

3.2 提高载流子分离

受到光激发的半导体会产生载流子,其中只有一部分高能载流子可以迁移至活性位点驱动催化反应,大部分载流子会在半导体内部发生复合,使其不能参与到光催化反应过程中,造成光催化部分效率降低,最终影响整体光热催化反应。为了提高光热催化效率,需要提高载流子的分离效率,减少 e^-/h^+ 对的复合^[77]。

提高载流子分离效率最有效的方法之一是构

建异质结,如 Z 型异质结、S 型异质结和肖特基结等^[78–80]。载流子在不同半导体间进行迁移,在空间上实现电子–空穴对的有效分离,从而达到降低载流子复合的目的(见图 7a~图 7b)。通过构建 Ag/Na 掺杂缺陷石墨氮化碳/NiFe 层状双氢氧化物 (Ag/NaCNN/NiFe-LDH)/Z-方案异质结实现了光声载流子的快速分离(见图 7c)^[39]。与纯 NiFe-LDH 相比,三元复合材料具有显著的光热效应。良好的光热性能可以加速光生载流子的迁移,从而促进电子和空穴的分离,从而加速氢的产生。此外,它还可以将 IR 光引入光催化过程中,为光生载流子的分离提供动力,提高电子的迁移速率,从而提高催化性能。如图 7d 所示,NaCNN/NiFe-LDH 和 Ag/NaCNN/NiFe-LDH 表现出更低的 PL 强度,表明光生载流子的复合率较低且载流子寿命较长。Z 型异质结的作用使 Ag/NaCNN/NiFe-LDH 的产氢量提高了 0.543 mmol/h,是 NiFe-LDH 的 10 倍。在可见光下对对硝基苯酚和双酚 A 的降解效率均达到 99%。

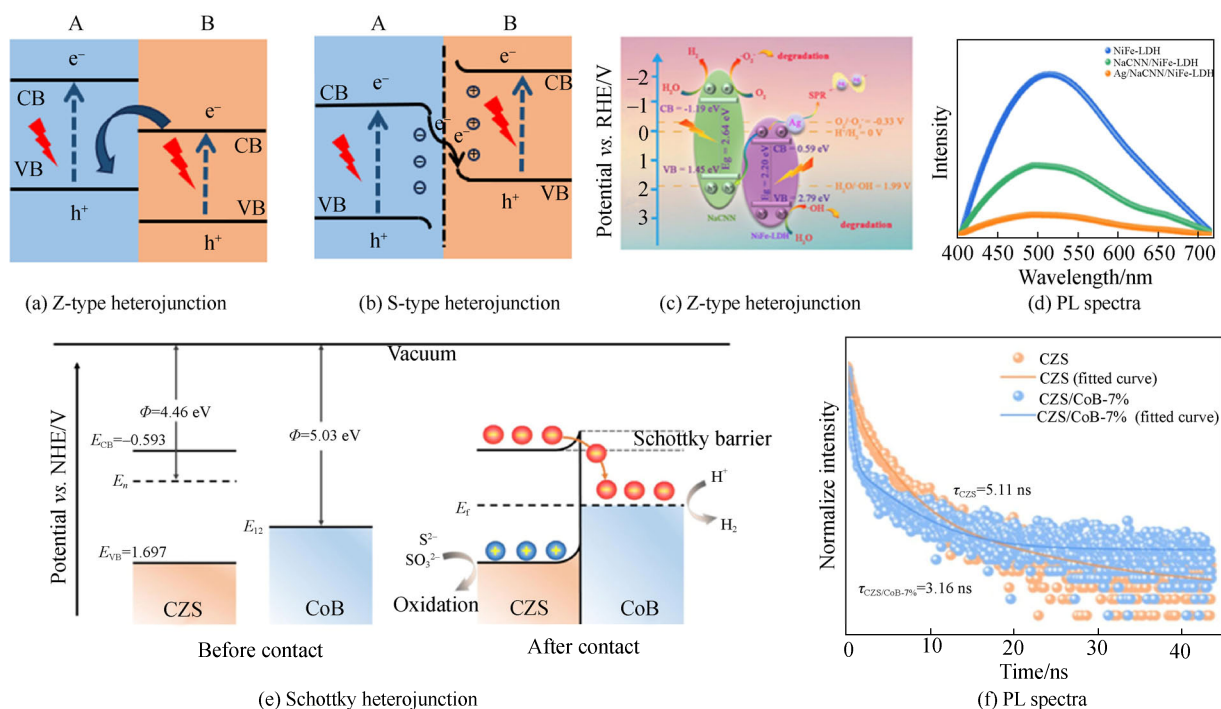


图 7 异质结及 PL 光谱^[39, 83]

Fig. 7 Heterostructures and PL spectra

S 型异质结由氧化光催化剂(OP)和还原光催化剂(RP)组成,具有交错能带结构,RP 的费米能级(E_f)高于 OP。当两者结合时,由于 E_f 的差异,它们的能带会发生弯曲,并在界面处产生内建电场。在能带弯曲、库仑力和内建电场的共同作用下,OP 的导带电子在界面处趋于与 RP 的价带空穴重新结合,

从而在 RP 的导带和 OP 的价带中留下还原能力更强的电子和氧化能力更强的空穴,分别参与催化反应^[81]。Sun 等^[82]构建的 CuS/SnIn₄S₈(CS-SIS)S 型异质结可以实现卓越光热辅助光催化制氢,测量在 UV-Vis 和 UV-Vis-IR 照射下的所有样品的表面温度变化,发现 CuS/SnIn₄S₈ 和 CuS 样品在 UV-Vis-IR

照射下都表现出明显的高表面温度。光照 300 s 后, 上述样品的表面温度分别升高至 173 °C 和 143 °C。在 UV-Vis-IR 照射下, 表面温度提高了 102.7 °C 和 84.1 °C。样品在 UV-Vis-IR 照射下的 H₂ 产量明显高于 UV-Vis 照射下的产量。UV-Vis-IR 照射下最优的 CuS/SnIn₄S₈ 催化剂的 H₂ 生成速率最高为 6235.72 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 远高于 CuS(310.66 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 和 SnIn₄S₈(1533.09 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。与单独 CuS 相比, CuS/SnIn₄S₈ 复合材料的荧光强度要低得多, 这表明 CuS 和 SnIn₄S₈ 构建的 S 型异质结有效地抑制了光生电子-空穴对的复合。

在肖特基异质结中金属和半导体之间的界面处的电场增强, 有利于形成更多的高能载流子和光致热能的产生。当金属与半导体接触时, 由于功函数的差异, 在界面处形成耗尽区。该耗尽区产生内建电场, 促进电荷分离并改善电荷动力学。例如, Kong 等^[83]构建的 Cd_{0.9}Zn_{0.1}S/CoB(CZS/CoB) 复合材料, 由于形成的肖特基异质结和光热性能(见图 7e), 在室温条件下, 可见光照射 3 h 后, CZS 反应体系温度可达 31.4 °C, 而 CoB 的引入可将反应体系温度升高至 37.9 °C。在同一时间内, CZS/CoB-7% 的升温速率明显快于 CZS。如图 7f 所示, 当在 402 nm 波长下激发时, 样品在 520 nm 处表现出明显的 PL 发射峰。纯 CZS 显示出更高的峰强度, 表明光生载流子复合速率更高。与 CoB 合成后, CZS/CoB-7% 复合材料的 PL 发射峰强度显著降低, 表明 CoB 在电子捕获中起积极作用, 并促进了电荷载流子的加速分离。

双金属结构也可以增强电场。将 2 种不同的金属进行复合可以产生 LSPR 效应, 从而在两者的界面处产生强电磁场增强。例如, 构建的 RuAu 双金属催化剂, 尽管缺乏接触界面, 但与单金属材料相比, 其电场显著增强, 由于高能载流子和光致热能的增加, 实现了更高的光热催化性能。作为由 2 种或多种金属元素组成的均质固体材料的金属合金显示出与单个金属不同的性质^[84]。

3.3 热管理

在光热催化中除了提高光热转换效率产生更多的热能外还需要对热能进行有效的利用, 因此需要对部分光催化剂进行热管理, 使局域温度快速升高, 促进分子活化, 与高能载流子协同提高光热催化性能。常见的热管理方式有隔热、抑制 IR 辐射和储热等^[11, 22]。

具有低导热性的热绝缘基底如 SiO₂、Al₂O₃ 和

ZrO₂ 等, 可以隔绝催化剂产生的热量散发出去, 使通过光热效应产生的热量能够有效的保留在催化剂内部使热量能够充分用于催化反应^[85]。如图 8a 所示, 将纳米金属镍封装到多孔 SiO₂ 壳中 (Ni@p-SiO₂)^[32], 当太阳光照射时, 光生带间和带内电子的非辐射弛豫会加热镍纳米晶核。镍芯的热能受纳米多孔二氧化硅护套的隔热和 IR 屏蔽效应的限制, 从而提供超光热效应。在强度为 2.8 W·cm⁻² 的模拟太阳光照射下, Ni@p-SiO₂-30, Ni/SiO₂·Al₂O₃ 和 Ni-NC 的表面温度分别达到 334, 314 °C 和 300 °C, Ni@p-SiO₂-30 由 Ni 质量归一化的 CO₂ 转化率达到 20.6 mol·g⁻¹·h⁻¹, 分别为 Ni/SiO₂·Al₂O₃ 和 Ni-NC 的 8.8 倍和 12.3 倍。

在光热催化中热量也会以 IR 辐射的形式损失, 降低催化体系的温度从而使反应效率降低。因此利用反射或吸收 IR 辐射的材料或涂层使有效阻止或限制 IR 辐射的方式^[22, 86]。如图 8b 所示, 将具有近零 IR 辐射的 Cu 涂覆在 Bi₂Te₃ 薄膜上, Bi₂Te₃ 的优越的光热转换性能和 Cu 的低 IR 辐射的协同作用可以提高催化剂的温度。当 Bi₂Te₃/Cu 中 Bi₂Te₃ 膜厚度为 3 μm 时, 在真空保护下, 太阳照射后温度为 97 °C, 比相同条件下的纯 Bi₂Te₃(93 °C) 高约 4 °C。通过测试, 3 μm、100 nm 和 15 nm 厚的 Bi₂Te₃ 膜的 Bi₂Te₃/Cu 材料在 4~20 μm 范围内的 IR 辐射强度为 248、20.7、16.6 W·m⁻², 明显低于纯 Bi₂Te₃ 的 IR 辐射强度(377 W·m⁻²)^[86], 将 CuZnAl 纳米片与 Bi₂Te₃/Cu 系统结合, 表现出远远超过迄今为止报道的所有太阳能驱动的甲醇制氢系统的太阳能加热甲醇重整(MSR), 在春季 6 m² 的户外阳光照射下, 成功地从 MSR 中生产了 23.27 m³/d 的氢气。

储热过程可以解决间歇性太阳光的问题, 通常应用于光辅助热催化或光热协同催化, 通过将白天通过光热效应产生的热量储存起来, 在夜晚或者太阳光不充足的时候加以利用来促进催化反应的进行^[11]。相变材料(PCMs)如过渡金属碳化物或氮化物(MXenes)、多孔碳、聚乙二醇(PEG)可以存储大量的热量^[87]。其中, MXenes, 特别是碳化钛(Ti₃C₂T_x), 具有高达 100% 的光热转换效率。其独特的 2D 层状结构可以促进高度各向异性的热传递过程, 其中层间热传递过程比层内传递具有更大的热阻, 因为它涉及更复杂的传递路径(见图 8c)。MXenes 优越的光热转换效率和独特的纳米结构使其成为热转换和存储的潜在候选者^[88]。如图 8d 所示将 Ti₃C₂T_x 纳米片与 PEG 进行复合制备

一种相变材料^[89], 所得复合材料在实际太阳光照射下表现出高达 94.5% 的优异的光热转换效率。

如何将储热材料应用到光热催化过程中仍然需要探究。

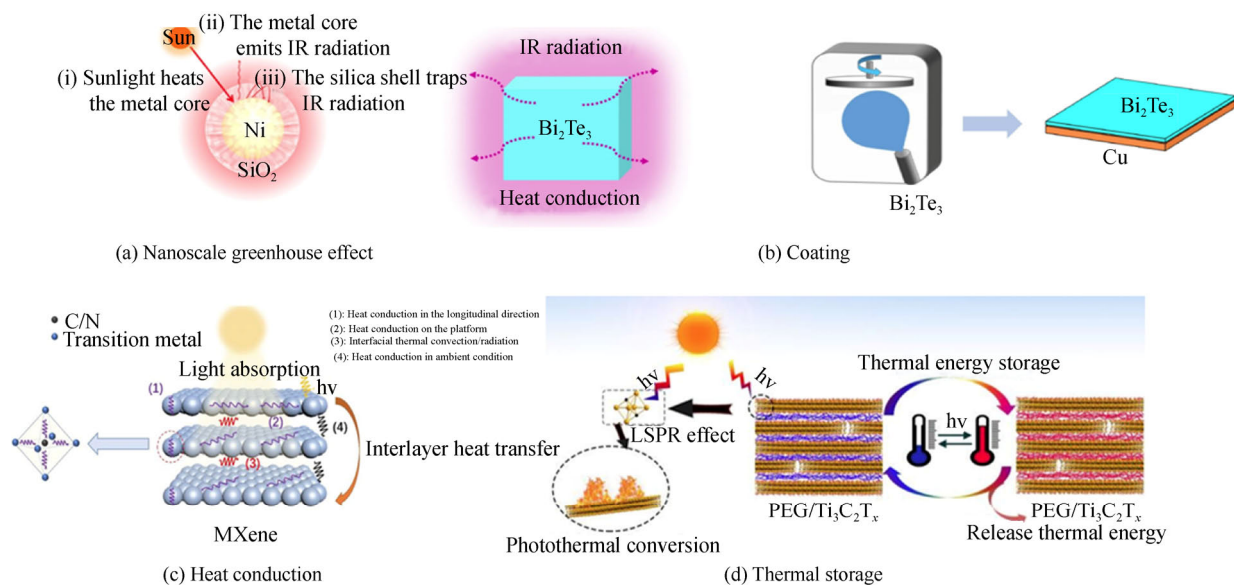


图 8 热管理^[32, 86–88]

Fig. 8 Thermal management^[32, 86–88]

目前, 已经成功实施了各种策略来增强光热催化过程中的特定步骤, 例如太阳能吸收、构建异质结以及热管理等。然而, 由于光热催化是一个链式过程, 改进一个步骤可能会抑制另一个步骤。例如, 使半导体的带隙变窄以提高太阳能吸收可能会阻碍光致热能的产生。此外, 在光热催化的所有步骤中实现增强需要多组分异质结的精确制造。因此, 光热催化剂中不同方法的优化和整合对于最大化光热催化中的光捕获效率、载流子分离效率和热量的利用率是至关重要的。

4 结论与展望

光热催化利用光热效应, 协同利用光化学和热化学作用, 在 CO_2 还原、有机物降解、有机合成、裂解水制氢等领域显示出巨大的应用前景。本综述简要介绍了光热催化机制, 包括 IR 辐射吸收的直接过程和载流子非辐射弛豫的间接转换过程, 其中间接过程又细分为等离子转换和非等离子体转换。根据光催化和热催化的贡献度将光热催化分成 3 类: 光辅助热催化、热辅助光催化和光热协同催化。常见的光热材料有金属、半导体、碳材料和金属有机框架等。归纳了光热催化剂的改性方式, 包括提高太阳能利用率、加快高能载流子的分离率、有效的热量管理。尽管光热催化相比传统的光催化和热催化具有更大的应用优势, 然而, 光热催化目前仍面

临一系列挑战:

1) 开发高效的、价格低廉且稳定的光热材料是光热催化领域的研究核心。目前研究较多的光热材料集中在具有 LSPR 效应的金属和半导体以及碳材料。新型的二维材料如磷烯、硼烯、MXene 等可以利用可见光及 IR 光, 具有良好的光热转换效率, 可以作为光热转换剂用于光热催化体系中。具有较大的共轭体系的共价有机框架材料也为新型光热催化剂的开发提供了思路。

2) 光热催化的机理研究仍不够充分, 阐明内在的反应机理可以指导光热催化剂的优化升级。光热催化的研究重点主要集中在反应过程中高能载流子和光致热能对光热催化的协同提升作用。然而太阳能的具体转换过程如太阳能激发半导体生成载流子、电子的非辐射弛豫等问题仍需要深入的研究, 以及如何区分光催化和热催化在光热催化过程中的贡献度和反应路径是非常重要的。合理的实验设计、精密度高表征手段如原位测试和时间分辨光谱、及第一性原理为解决这一问题提供了可能性。

3) 面对光热催化剂的缺陷, 仍然需要寻找更简单有效的改性方式提高光热材料对全光谱太阳光的吸收及转换。合理的调控光热催化剂的结构, 使产生的高能载流子能够得到有效的分离, 最大限度的应用到催化反应中。合理有效的利用光热催化过程中产生的热量也是光热催化中研究的重点。

4) 光热催化剂的应用范围仍需进一步研究。尤其是在 CO_2 还原和 C–C 偶联选择性生成高附加值的 C_{2+} 产物领域，可以尽快达到碳中和的目的。

参考文献:

- [1] HAYAT A, AJMAL Z, ALZAHIRANI A Y A, et al. The photocatalytic H_2O_2 production: Design strategies, photocatalyst advancements, environmental applications and future prospects[J]. *Coord Chem Rev*, 2025, 522: 216218.
- [2] XUE S X, ZHOU T, WU P, et al. $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}@\text{CoFe}$ LDH heterostructure nanosheet arrays on Ni foam as efficient electrocatalysts for enhanced oxygen evolution[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 51: 1349–1359.
- [3] JIN H G, ZHAO P C, QIAN Y Y, et al. Metal-organic frameworks for organic transformations by photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(18): 9378–9418.
- [4] 吴健豪, 赵婉, 陈默, 等. 无铅卤化物钙钛矿可见光催化研究进展[J]. *稀有金属*, 2022, 46(1): 96–108.
WU Jianhao, ZHAO Wan, CHEN Mo, et al. *Chin J Rare Met*, 2022, 46(1): 96–108.
- [5] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126806.
- [6] ARAMENDIA E, BROCKWAY P. Wind power and solar photovoltaics found to have higher energy returns than fossil fuels[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 775–776.
- [7] HASAN A, ALAZZAM A, ABU-NADA E. Direct absorption solar collectors: Fundamentals, modeling approaches, design and operating parameters, advances, knowledge gaps, and future prospects[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2024, 103: 101160.
- [8] 雷婉莹, 赵亮, 周彤, 等. WO_3 基光催化剂的改性策略现状与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 322–332.
LEI Wanying, ZHAO Liang, ZHOU Tong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 322–332.
- [9] 周彤, 赵亮, 薛世翔, 等. 硫化锡钨($\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$)的能带调控及其可见光催化生成 H_2O_2 性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 109–121.
ZHOU Tong, ZHAO Liang, XUE Shixiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 109–121.
- [10] 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.
- [11] SONG C Q, WANG Z H, YIN Z, et al. Principles and applications of photothermal catalysis[J]. *Chem Catal*, 2022, 2(1): 52–83.
- [12] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(12): 911–921.
- [13] CORTÉS E, GRZESCHIK R, MAIER S A, et al. Experimental characterization techniques for plasmon-assisted chemistry[J]. *Nat Rev Chem*, 2022, 6(4): 259–274.
- [14] GOVOROV A O, ZHANG H, DEMIR H V, et al. Photogeneration of hot plasmonic electrons with metal nanocrystals: Quantum description and potential applications[J]. *Nano Today*, 2014, 9(1): 85–101.
- [15] ZHAO B H, ZHANG B. Electrochemistry-inspired design of thermocatalysts[J]. *Nat Catal*, 2024, 7: 229–230.
- [16] TAKATA T, JIANG J Z, SAKATA Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, 2020, 581(7809): 411–414.
- [17] NG M, JOVIC V, WATERHOUSE G I N, et al. Recent progress in photothermal catalyst design for methanol production[J]. *Emergent Mater*, 2023, 6(4): 1097–1115.
- [18] 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.
- [19] GHOUSSOUB M, XIA M K, DUCHESNE P N, et al. Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO_2 catalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(4): 1122–1142.
- [20] MENG X G, LIU L Q, OUYANG S X, et al. Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: From semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photo-thermocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(32): 6781–6803.
- [21] WANG Z Q, YANG Z Q, KADIROVA Z C, et al. Photothermal functional material and structure for photothermal catalytic CO_2 reduction: Recent advance, application and prospect[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 473: 214794.
- [22] ZHANG J Q, CHEN H J, DUAN X G, et al. Photothermal catalysis: From fundamentals to practical applications[J]. *Mater Today*, 2023, 68: 234–253.
- [23] SARINA S, ZHU H Y, XIAO Q, et al. Viable photocatalysts under solar-spectrum irradiation: Nonplasmonic metal nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(11): 2935–2940.
- [24] YEN C W, EL-SAYED M A. Plasmonic field effect on the hexacyanoferrate (III)-thiosulfate electron transfer catalytic reaction on gold nanoparticles: Electromagnetic or thermal?[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(45): 19585–19590.
- [25] WANG C L, ASTRUC D. Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(20): 7188–7216.
- [26] LINIC S, ASLAM U, BOERIGTER C, et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(6): 567–576.
- [27] BISOYI H K, URBAS A M, LI Q. Soft materials driven by photothermal effect and their applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(15): 1800458.
- [28] WANG J, LI Y Y, DENG L, et al. High-performance photothermal conversion of narrow-bandgap Ti_2O_3 nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(3): 1603730.
- [29] FAN Q, WU L, LIANG Y, et al. The role of micro-nano pores in interfacial solar evaporation systems—A review[J]. *Appl Energy*, 2021, 292: 116871.
- [30] YANG J L, PANG Y S, HUANG W X, et al. Functionalized graphene enables highly efficient solar thermal steam generation[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5510–5518.
- [31] SCHÄPPI R, RUTZ D, DÄHLER F, et al. Drop-in fuels from sunlight and air[J]. *Nature*, 2022, 601(7891): 63–68.
- [32] CAI M J, WU Z Y, LI Z, et al. Greenhouse-inspired supra-photothermal CO_2 catalysis[J]. *Nat Energy*, 2021, 6: 807–814.
- [33] KANG L L, LIU X Y, WANG A Q, et al. Photo-thermo catalytic oxidation over a TiO_2 - WO_3 -supported platinum catalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(31): 12909–12916.
- [34] LI X J, LIN J K, LI J Q, et al. Temperature-induced variations in photocatalyst properties and photocatalytic hydrogen evolution: Differences in UV, visible, and infrared radiation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(21): 7277–7285.
- [35] ZHU L L, GAO M M, PEH C K N, et al. Solar-driven photothermal

- nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications[J]. *Mater Horiz*, 2018, 5(3): 323–343.
- [36] ZHU S Y, XU S, GUO Y J, et al. Defect damping-enhanced plasmonic photothermal conversion[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(11): 10300–10312.
- [37] LV H H, MACHARIA D K, LIU Z X, et al. Au-loaded ZIF-8 derived porous carbon with improved photothermal catalysis ability from interfacial heating instead of hot-electrons[J]. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148963.
- [38] GOVOROV A O, RICHARDSON H H. Generating heat with metal nanoparticles[J]. *Nano Today*, 2007, 2(1): 30–38.
- [39] KONG W F, XING Z P, FANG B, et al. Plasmon Ag/Na-doped defective graphite carbon nitride/NiFe layered double hydroxides Z-scheme heterojunctions toward optimized photothermal-photocatalytic-Fenton performance[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 304: 120969.
- [40] LI G H, ZHANG M, CHEN J, et al. Combined effects of Pt nanoparticles and oxygen vacancies to promote photothermal catalytic degradation of toluene[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 449: 131041.
- [41] YU L Q, GUO R T, XIA C, et al. Bismuth-metal and carbon quantum dot Co-doped NiAl-LDH heterojunctions for promoting the photothermal catalytic reduction of CO₂[J]. *Small*, 2025, 21(5): 2409901.
- [42] WANG Z, YANG C Y, LIN T Q, et al. Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(10): 3007–3014.
- [43] ZHANG M, LI G H, LI Q, et al. In situ construction of manganese oxide photothermocatalysts for the deep removal of toluene by highly utilizing sunlight energy[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(10): 4286–4297.
- [44] CHEN Z Z, YAN Y J, SUN K Q, et al. Plasmonic coupling-boosted photothermal composite photocatalyst for achieving near-infrared photocatalytic hydrogen production[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 661: 12–22.
- [45] U H C, LIU Y T, et al. CuS nanosheet-induced local hot spots on g-C₃N₄ boost photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(16): 6346–6357.
- [46] WANG X Z, HE Y R, HU Y W, et al. Photothermal-conversion-enhanced photocatalytic activity of flower-like CuS superparticles under solar light irradiation[J]. *Sol Energy*, 2018, 170: 586–593.
- [47] QIU P X, CHENG Z W, XUE N X, et al. The synergistic effect in metal-free graphene oxide coupled graphitic carbon nitride/light/peroxymonosulfate system: Photothermal effect and catalyst stability[J]. *Carbon*, 2021, 178: 81–91.
- [48] FENG R Z, GUO M N, YANG Z Q, et al. 0D/2D Bi₂MoO₆ quantum dots/rGO heterojunction boosting full solar spectrum-driven photothermal catalytic CO₂ reduction to solar fuels[J]. *Carbon*, 2024, 224: 119079.
- [49] HU L Y, SUN W Y, TANG Y Y, et al. Photothermal effect enhancing graphene quantum dots/semiconducting polymer/nanozyme-mediated cancer catalytic therapy[J]. *Carbon*, 2021, 176: 148–156.
- [50] LU J L, SHI Y X, CHEN Z Z, et al. Photothermal effect of carbon dots for boosted photothermal-assisted photocatalytic water/seawater splitting into hydrogen[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139834.
- [51] ZHANG J H, LIU J C, WANG X Y, et al. Construction of Z-scheme tungsten trioxide nanosheets-nitrogen-doped carbon dots composites for the enhanced photothermal synergistic catalytic oxidation of cyclohexane[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 259: 118063.
- [52] HOU C, ZOU S Y, GAO J Y, et al. High-performance photocatalytic degradation of aromatic compounds using Co-MOF-74/ZnIn₂S₄/CNF aerogels with enhanced charge separation and photothermal synergy[J]. *J Clean Prod*, 2024, 485: 144393.
- [53] NAIK G V, SHALAEV V M, BOLTASSEVA A. Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(24): 3264–3294.
- [54] MATTOX T M, YE X C, MANTHIRAM K, et al. Chemical control of plasmons in metal chalcogenide and metal oxide nanostructures[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(38): 5830–5837.
- [55] C L, TIAN Q W, YANG S P. Recent advances in the rational design of copper chalcogenide to enhance the photothermal conversion efficiency for the photothermal ablation of cancer cells[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(60): 37887–37897.
- [56] N R, SKRIPKA A, BESTEIRO L V, et al. Highly efficient copper sulfide-based near-infrared photothermal agents: Exploring the limits of macroscopic heat conversion[J]. *Small*, 2018, 14(49): e1803282.
- [57] 张晓龙, 葛博, 等. 非润湿碳化 BiOBr 蒸发器的构筑及其在清洁水生产中的应用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(6): 49–55.
- QIN Yuanhui, ZHANG Xiaolong, GE Bo, et al. *J Liaocheng Univ Nat Sci Ed*, 2024, 37(6): 49–55.
- [58] Y, LI C X, ZOU X, et al. Super-hydrophobic graphene-based high elastic sponge with superior photothermal effect for efficient cleaning of oil contamination[J]. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146317.
- [59] Y, QIN L, YI H, et al. Carbonaceous materials-based photothermal process in water treatment: From originals to frontier applications[J]. *Small*, 2024, 20(5): e2305579.
- [60] G Y, CHENG S T, CHEN B B, et al. Graphene infrared radiation management targeting photothermal conversion for electric-energy-free crude oil collection[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(34): 15562–15568.
- [61] Q, HUANG J, ZHAO F F, et al. Photothermal effect of carbon quantum dots enhanced photoelectrochemical water splitting of hematite photoanodes[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(30): 14915–14920.
- [62] EBI A, AKHAVAN O, LEE B K, et al. Supercritical water in top-down formation of tunable-sized graphene quantum dots applicable in effective photothermal treatments of tissues[J]. *Carbon*, 2018, 130: 267–272.
- [63] H J, LI C W, QIAN Y, et al. Magnetic-induced graphene quantum dots for imaging-guided photothermal therapy in the second near-infrared window[J]. *Biomaterials*, 2020, 232: 119700.
- [64] G P, MEI H, ZHAO Y, et al. Nature-inspired 3D spiral grass structured graphene quantum dots/MXene nanohybrids with exceptional photothermal-driven pseudo-capacitance improvement[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(30): e2204086.
- [65] X F, WU H Z, SHI X J, et al. Polyoxometalate-based frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(21): 9242–9255.
- [66] WANG D C, ZHENG Y J, ZHAO H, et al. Core-shell β-SiC@PPCN heterojunction for promoting photo-thermo catalytic hydrogen production[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(15): 10104–10114.
- [67] LI Y F, ZHANG Q P, CHONG Y N, et al. Efficient photothermal catalytic oxidation enabled by three-dimensional nanochannel substrates[J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(11): 5153–5161.
- [68] QI K, TAN G Q, LU Z H, et al. The temperature-controlled optimization of g-C₃N₄ structure significantly enhances the efficiency of photothermal catalytic NO removal[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(11): 6539–6548.

- [69] LU Y, WANG H J, YU P F, et al. Isolated Ni single atoms in nitrogen doped ultrathin porous carbon templated from porous g-C₃N₄ for high-performance CO₂ reduction[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105158.
- [70] 雷琬莹, 杨鑫鑫, 赵亮, 等. C₃N₄ 基光催化材料研究现状: 合成、结构及改性策略[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(1): 136–147.
LEI Wanying, YANG Xinxin, ZHAO Liang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(1): 136–147.
- [71] HU X C, CHEN X W, ZHANG X Y, et al. *In situ* construction of interface with photothermal and mutual catalytic effect for efficient solar-driven reversible hydrogen storage of MgH₂[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(22): e2400274.
- [72] CHEN H F, ZHU Y W, WU J, et al. Cu-doped ZnCdS-based photocatalyst for efficient photocatalytic hydrogen production by photothermal assistance[J]. *Case Stud Therm Eng*, 2024, 61: 104970.
- [73] LI H, TANG Y, YAN W, et al. Vacancy-enhanced photothermal activation for CO₂ methanation on Ni/SrTiO₃ catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 357: 124346.
- [74] BAFFOU G, QUIDANT R, GIRARD C. Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(15): 153109.
- [75] CHEN H J, SHAO L, MING T, et al. Understanding the photothermal conversion efficiency of gold nanocrystals[J]. *Small*, 2010, 6(20): 2272–2280.
- [76] 曹青青, 陈翔宇, 吴健豪, 等. SiO₂ 增强自敏性氮化碳微球可见光降解盐酸四环素的研究[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(7): 787–792.
CAO Qingqing, CHEN Xiangyu, WU Jianhao, et al. *China Ind Econ*, 202439(7): 787–792.
- [77] CAI H R, WANG B, XIONG L F, et al. Orienting the charge transfer path of type-II heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 256: 117853.
- [78] QIN H J, ZHANG W J, ZHAO S S, et al. Design of CoN/ZIS heterojunction with yolk-shell structure for impressive photocatalytic H₂ evolution promoted by the photothermal effect[J]. *Chem Eng J*, 2024, 489: 151213.
- [79] ZHANG D F, ZHANG D, ZHAO F P, et al. Synergistic enhancement of photocatalytic hydrogen evolution in ZnIn₂S₄/CuWO₄ via an S-scheme heterojunction and the photothermal effect[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(48): 33546–33558.
- [80] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, et al. Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 864: 158784.
- [81] WANG Z M, YUE X Y, XIANG Q J. MOFs-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Coord Chem Rev*, 2024, 504: 215674.
- [82] SUN Y T, XIONG R Z, KE X X, et al. Multi-hierarchical CuS/SnIn₄S₈ S-scheme heterojunction for superior photothermal-assisted photocatalytic hydrogen production[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 345: 127253.
- [83] KONG Z S, DONG J X, YU J H, et al. Photothermal-enhanced magnetic Cd_{0.9}Zn_{0.1}S/CoB Schottky heterojunction toward photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2024, 496: 153960.
- [84] TANG H B, CHEN C J, HUANG Z L, et al. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(22): 220901.
- [85] WANG S H, ZHANG D K, WANG W, et al. Grave-to-cradle upcycling of Ni from electroplating wastewater to photothermal CO₂ catalysis[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 5305.
- [86] LI Y G, BAI X H, YUAN D C, et al. General heterostructure strategy of photothermal materials for scalable solar-heating hydrogen production without the consumption of artificial energy[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 776.
- [87] LIN Y X, JIA Y T, ALVA G, et al. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 82: 2730–2742.
- [88] ZENG W G, YE X Y, DONG Y C, et al. MXene for photocatalysis and photothermal conversion: Synthesis, physicochemical properties, and applications[J]. *Coord Chem Rev*, 2024, 508: 215753.
- [89] FAN X Q, LIU L, JIN X, et al. MXene Ti₃C₂T_x for phase change composite with superior photothermal storage capability[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(23): 14319–14327.

Mechanism, Materials and Modification Strategies of Photothermal Catalysis

LEI Wanying, DU Yi, YANG Xinxin, TAN Ziqiang, GAO Zhi, LI Shisheng, ZHANG Xinshu

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Photothermal catalysis is an innovative approach that combines typical photocatalysis and traditional thermocatalysis, which possesses all the merits of both processes, such as the efficient catalytic rate of thermocatalysis, the low energy consumption, low pollution and high selectivity of photocatalysis. Meanwhile, photothermal catalysis avoids the problems of single approach like the high temperature of thermocatalytic reaction, a series of side reactions, and deactivation of catalysts. Furthermore, the efficient solar energy utilization rate of photothermal catalysis holds the promise of elevating reaction rates to industrial levels. Due to its exceptional solar energy utilization efficiency, high catalytic reaction rates, mild reaction conditions, and low pollution, photothermal catalysis has been proposed as a promising alternative to traditional photocatalysis and thermal catalysis in the fields of energy conversion and environmental remediation.

This review first introduces the mechanism of photothermal catalysis, with a focus on the plasma conversion and non-plasma conversion processes. On the basis of synergistic modes between photocatalysis and thermocatalysis, we categorize photothermal catalysis into three types: photo-assisted thermocatalysis, heat-assisted photocatalysis and photothermal co-catalysis. Subsequently,

various types of photothermal materials, including metals, semiconductors, carbon-based materials and metal-organic frameworks are summarized. Thereafter we comprehensively discuss the current effective strategies to improve the photothermal performance, such as improving solar energy absorption through band engineering and morphological manipulation, increasing carrier separation efficiency via heterojunction construction, and enhancing thermal management through heat insulation, suppression of infrared radiation, and thermal energy storage. Lastly, the future research directions and challenges in photothermal catalysis is also discussed.

Summary and prospects Photothermal catalysis, based on the photothermal conversion to drive the reaction, shows large potentials in various applications like CO₂ reduction, organic pollutant degradation, organic synthesis, and hydrogen production via water splitting is the synergy of photochemical and thermochemical effects. This review summarizes the mechanisms of photothermal catalysis, including the direct process by infrared radiation absorption and the indirect process via non-radiative carrier relaxation. Moreover, the indirect way could be further divided into plasma conversion and non-plasma conversion. Based on the contributions of photocatalysis and thermocatalysis, photothermal catalysis is classified into three modes: Photo-assisted thermal catalysis, thermal-assisted photocatalysis, and photothermal co-catalysis. Metals, semiconductors, carbon-based materials and metal-organic frameworks are common photothermal materials. Various modification strategies are developed to promote the catalytic reactivity of photothermal materials, including improving solar energy utilization, accelerating the separation rate of high-energy charge carriers, and strengthening the thermal management. Though photothermal catalysis shows great advantages in comparison with the traditional thermocatalysis and common photocatalysis, it still faces a series of challenges especially in large-scale applications. Several research directions could be considered to the development and application of photothermal catalysis in the future.

The development of efficient, cost-effective and robust photothermal materials is the central theme in photothermal catalysis. At present, common photothermal materials focus on metals with LSPR effect, semiconductors and carbon-based materials. Emerging two-dimensional materials such as phosphorene, borene, MXene are capable of harnessing both visible and infrared light and also exhibit high photothermal conversion efficiency. These materials hold great potential as light absorbers in photothermal catalytic systems. Additionally, covalent organic framework materials with large conjugated systems also provide a new avenue for the development of high-efficiency photothermal catalysts.

The mechanism of photothermal catalysis need to be further clarified. The understanding of the insight of reaction could guide the construction of photothermal catalytic system. At present, the key research focuses on the synergistic effect between high-energy carriers and photo-derived thermal energy. More details about the exact energy conversions like light to charge carriers or non-radiative relaxation could be figure out. Furthermore, it is pivotal to distinguish the contribution of photocatalysis and thermocatalysis in photothermal catalytic reaction. The rational design of experiments, specific characterizations like *in-situ* techniques-including *in-situ* Raman, XPS, AFM, etc. and first principle calculations might provide the possible solutions to discern the catalytic mechanism.

To address the limitations of photothermal catalysts, it is highly desirable to explore simple and effective modification strategies to enhance the absorption and conversion of full-spectrum solar energy. Rational structural modulation of photothermal catalysts is essential to ensure efficient separation of the generated high-energy carriers and then apply to the subsequent reaction. Additionally, reducing the heat loss during photothermal catalytic processes is also a critical research priority. This requires balancing the energy utilization and heat dissipation while optimizing reaction pathways to achieve energy-efficient and sustainable catalytic systems.

The application of photothermal catalysis still requires further investigation, particularly in CO₂ reduction and C–C coupling to generate high-value C₂₊ products with high selectivity, which are the critical approaches to achieve the carbon neutrality.

Keywords photothermal catalysis; photothermal conversion; photothermal materials; modification strategy