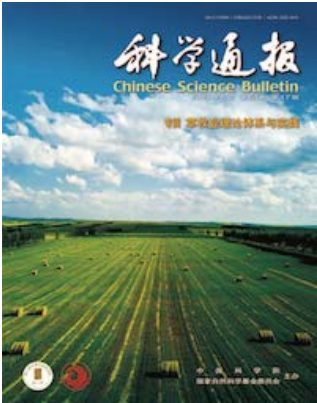




氮氧化物光催化还原选择性调控的方法

Strategies for Selectivity Regulation in Photocatalytic Re-duction of Nitrogen Oxides

期刊：	科学通报
稿件ID：	CSB-2025-0274_cn
稿件栏目：	评述
作者提交日期：	2025-06-06
参与作者列表：	但慧敏, 李欣, 李解元, 董帆
关键词：	光催化, 氮氧化物, 选择性调控, 活性位点, 氧化-还原协同
英文关键词：	Photocatalysis, Nitrogen oxides, Selectivity regulation, Active sites, Redox synergy
学科领域：	环境化学
专题：	

氮氧化物光催化还原选择性调控新方法

但慧敏, 李欣, 李解元*, 董帆*

电子科技大学碳中和与环境能源新技术研究中心, 基础与前沿研究院, 成都 611731

*联系人, E-mails: dongfan@uestc.edu.cn, jieyli@uestc.edu.cn

资助项目: 国家杰出青年科学基金(22225606)、国家优秀青年科学基金(22422607)、国家自然科学基金(22276029)、中国科协青年人才托举工程(2023QNRC001)、四川省自然科学基金(2025NSFTD0003)

摘要 光催化技术作为一种高效、环保的氮氧化物(NO_x)净化方法, 近年来受到了广泛关注。然而, 如何实现光催化 NO_x 还原反应的高选择性调控, 抑制副反应发生并定向生成目标产物(N_2 、 NH_3 等), 仍是该领域面临的核心挑战。本文系统评述了光催化 NO_x 还原选择性调控的两大核心策略: 活性位点的可控构筑与氧化-还原全反应的高效协同。通过精准设计催化剂结构(如铜基氧化物、双金属簇等)和优化反应路径, 显著提升了 NO_x 光催化还原的效率与产物选择性。本文重点探讨了金属氧化物活性位点的电子结构调控、双活性位点的空间分离机制, 以及氧化半反应的协同作用, 揭示了活性位点表界面微结构与 NO_x 还原性能间的构-效关系。此外, 本文总结了现有研究的局限性, 并展望了未来在催化剂稳定性、实际应用集成及反应机制解析方面的研究方向, 为高效光催化材料的设计与环境净化技术的开发提供了新的方法。

关键词 光催化, 氮氧化物, 选择性调控, 活性位点, 氧化-还原协同

氮氧化物(NO_x)作为主要的大气污染物之一, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧(O_3)生成的重要前体物^[1,2], 其高效净化对改善空气质量以及实现可持续发展至关重要。传统催化技术受限于高能耗与二次污染问题, 而光催化技术凭借其绿色、低能耗的特性, 为 NO_x 高效治理提供了新范式^[3,4]。然而, 光催化反应的选择性调控仍面临严峻挑战: 一方面, NO 分子中 N 元素处于中间价态(+2), 其转化过程中涉及复杂的多电子转移路径, 易生成氮气(N_2)、氨(NH_3)、亚硝酸根(NO_2^-)、硝酸根(NO_3^-)等竞争性产物^[5-7]; 另一方面, 氧化-还原半反应之间的动力学限制, 严重制约了整体反应效率^[8]。

基于 NO_x 资源转化, 现有技术路线可分为两类: 其一是通过络合剂辅助溶解实现 NO 光催化单步还原制 NH_3 (一步法, 5电子路径); 其二是将 NO_x 预氧化活化为高水溶性 NO_3^- , 再将 NO_3^- 还原生成 NH_3 (两步法, 8电子路径)。相比一步法, NO_3^- 具有更高的电子亲和能和水相稳定性, 且其较低的解离能有利于后续的多电子还原过程, 同时该路径实现了污染物固定与资源转化的过程分离, 增强了反应的可控性与体系稳定性。研究发现, 两种方法均面临活性位点微结构调控与氧化-还原动态平衡的关键挑战。突破上述瓶颈需从分子层面优化活性位点表界面电子结构, 建立光激发-电荷迁移-表面反应的高效协同机制。

近年来, 本研究团队通过活性位点设计与反应路径优化, 在选择性调控方面取得显著进展。例如, 构建金纳米颗粒-二氧化钛($\text{Au}_{\text{NPs}}\text{-TiO}_2$)耦合 Fe(II)EDTA /甲醇复合催化体系, 通过精确调控连续吸收-还原反应路径调控, 在常温条件下实现了 NO 向 NH_3 的高效定向转化, 其选择性高达95.58%^[7]; 通过精确调控铜(Cu)基负载的 TiO_2 纳米片(TNS)催化剂(如 $\text{CuO}_x\text{@TNS}$)中 Cu 物种的价态与分散状态, 实现了 NO_3^- 至 NH_3 的近100%选择性转化^[9]; 构筑双活性位点催化剂(如 $\text{Ba-TNS}_{\text{Ov}}$), 分别利用空间分离的氧化与还原位点, 同步提升了载流子分离效率与反应选择性^[10]。然而, 现有研究仍存在以下不足: (1)催化剂稳定性有待提升, 长时间运行后活性位点易失活; (2)实际应用场景中光能利用效率低, 规模化制备技术尚不成熟; (3)复杂反应体系中选择性调控机制尚未完全明晰。

本文从活性位点构筑与氧化-还原协同两大维度, 系统评述了光催化 NO_x 还原选择性调控的最新进展, 分析了活性位点表界面结构、电子特性与反应路径的关联, 并探讨了未来研究的关键方向, 以期待为高效光催化材料的设计与环境应用提供参考(图1)。

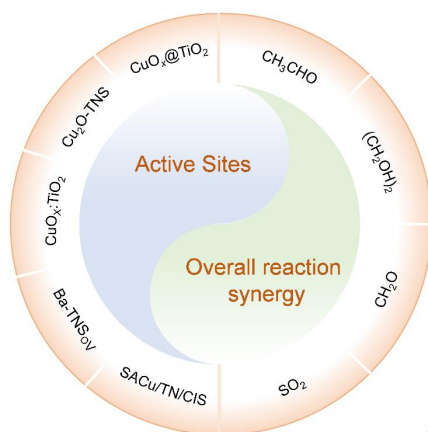


图 1 (网络版彩色) NO_x 光催化还原选择性调控新方法进展示意图。

Figure 1 (Color online) Schematic Illustration of Advances in New Methods for Selective Control of Photocatalytic NO_x Reduction.

1 活性位点的可控构筑

光催化还原 NO_x 的选择性调控是实现大气污染物高效转化与资源化利用的核心挑战，其关键在于催化剂活性位点的精准构筑与氧化-还原动态协同调控的建立。作为催化反应的功能核心，活性位点的电子结构、配位微环境及表界面特性对反应路径动力学与产物选择性具有决定性作用。多相光催化体系凭借其独特的空间电荷分离效应，为光生电子(e^-)主导的还原反应与空穴(h^+)驱动的氧化反应的协同耦合提供了理想平台^[11,12]。然而，现有研究多聚焦于单一半反应的优化^[13,14]，普遍忽视氧化-还原全反应体系的动态协同机制对催化效率的调控作用。理论研究表明，无序的电荷迁移路径会导致大量的光生载流子通过非辐射复合途径耗散，其本质源于活性位点的空间耦合度过高导致 e^- - h^+ 竞争性捕获效应^[15,16]。针对这一瓶颈，研究者通过活性位点可控构筑，抑制载流子的非目标复合，构筑 e^- - h^+ 传输的专属通道，同时优化氧化-还原反应的动态平衡，为突破选择性调控的固有局限提供新范式。

1.1 金属氧化物活性位点

光催化 NO_x 还原合成 NH_3 因兼具污染物治理与绿氨合成的双重效益而备受关注。然而，该反应体系仍面临光生载流子复合率高、活性位点动态稳定性不足以及多电子转移路径调控困难等关键科学问题^[9,17]。研究表明，这些问题的根源在于传统催化剂的光响应范围有限、表面反应动力学缓慢以及活性位点与底物分子的吸附-活化机制不匹配。Cu基化合物因其特殊的电子结构特性(如未饱和 d 轨道电子、适中的核外电子束缚能)，在光/电催化领域表现出广泛的应用潜力。Cu原子中丰富的未配对 d 轨道电子能够与反应分子(如 NO_3^-)的最低未占据分子轨道(LUMO, π^*)发生有效的轨道杂化，促进 e^- 从Cu向 NO_3^- 的定向转移，从而显著增强 NO_3^- 的吸附能力并促进其活化^[18,19]。此外，Cu基化合物优异的多电子转移能力有利于复杂反应路径的协同调控，在电/光驱动合成 NH_3 及多相化学转化等反应中表现出显著优势^[17,20-22]。通过精准调控Cu活性位点的电子结

构与微观形貌,研究者成功实现了光生电荷分离效率与表面反应选择性的协同提升。本节将系统综述近年来Cu基催化剂在 NO_x 两步法氧化-还原合成 NH_3 的最新研究进展,重点解析其构效关系设计策略与动态反应机制,其主要反应路径落脚在 NO_3^- 还原反应(NO_3^- -RR)中。

Cu催化特性的发现是催化科学领域的重要突破^[23],其在 NO_3^- -RR中的优异催化性能源于其独特的电子结构可调性与多价态协同作用机制。本研究团队通过构建 CuO_x @TNS光催化剂实现了 NO_3^- 近100%的转化率^[24]。研究工作从系统的催化剂筛选开始,首先制备了一系列过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Au、Pt和Ag)修饰的TNS催化剂,并对其光催化合成 NH_3 性能进行了全面评估。筛选结果显示,Cu基催化剂表现出最优的催化活性,这与其3d电子轨道特性密切相关。进一步通过负载量优化实验发现,当Cu负载量为5 wt%时, CuO_x @TNS催化剂达到最佳性能,其 NH_3 生成速率高达 $6.36 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$,较原始TNS($0.78 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)提升了8.2倍,充分证明了Cu物种在催化体系中的关键作用。高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)表征显示, CuO_x 以平均粒径0.49 nm的亚纳米团簇形式均匀锚定于TNS表面,显著增加活性位点密度。X射线光电子能谱(XPS)分析表明,经过硼氢化钠(NaBH_4)还原处理后,催化剂表面Cu呈现多价态共存的特征,并伴随着氧空位(OVs)诱导的 Ti^{3+} 生成,协同作用增强了材料的光响应特性。光致发光(PL)光谱与光电流测试共同验证了 CuO_x @TNS电荷分离效率显著提升,有效抑制了 e^- 与 h^+ 的复合。该研究为多电子转移光催化剂设计提供了新的结构范式。

Cu基催化剂的成功构筑不仅验证了Cu物种在催化反应中的核心作用,还表明通过调控其价态与分散度可显著提升催化性能。在复合催化体系设计中,Cu与其他金属元素的协同效应往往能突破单组分材料的性能限制,为开发新型高效光催化剂提供了重要理论依据。基于此,本研究团队提出一种双反应耦合的创新策略,通过构建具有双功能活性位点的Cu-O-Ti双金属簇催化剂(CuO_x @TNS),成功实现了 NO_3^- -RR与醇氧化反应的高效协同^[9]。实验结果表明,Cu-O-Ti异质界面的形成不仅促进了乙二醇的选择性氧化,同时显著增强了 e^- 向 NO_3^- -RR的传输效率。该催化剂实现了 NO_3^- 的完全转化(100%)以及接近100%的 NH_3 选择性,其性能显著优于未改性的 TiO_2 。通过多尺度表征技术系统揭示了催化剂的构效关系,透射电子显微镜(TEM)与HAADF-STEM表征显示(图2(a)), CuO_x 物种均匀分散于TNS表面,其团簇尺寸随Cu负载量的增加呈正相关(约 $1.03 \pm 0.15 \text{ nm}$)。局部放大HAADF-STEM图(图2(b))及线扫描轮廓(图2(c))进一步证实了Cu-O-Ti双金属结构的形成。此外,Cu俄歇电子谱与同步辐射分析表明(图2(d)),催化剂表面存在 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混合价态,且X射线吸收精细结构(EXAFS)中仅观察到Cu-O配位峰,结合HAADF-STEM结果,证实 CuO_x 以非晶态结构锚定在载体表面。稳定性测试显示,该催化剂在30 h连续反应中保持优异的循环稳定性,活性未发生显著衰减。这种优异的稳定性的可归因于非晶态结构对活性组分的稳定

作用, 以及载体与金属簇之间的强相互作用。这一研究范式为后续动态活性位点体系的开发奠定了重要基础。

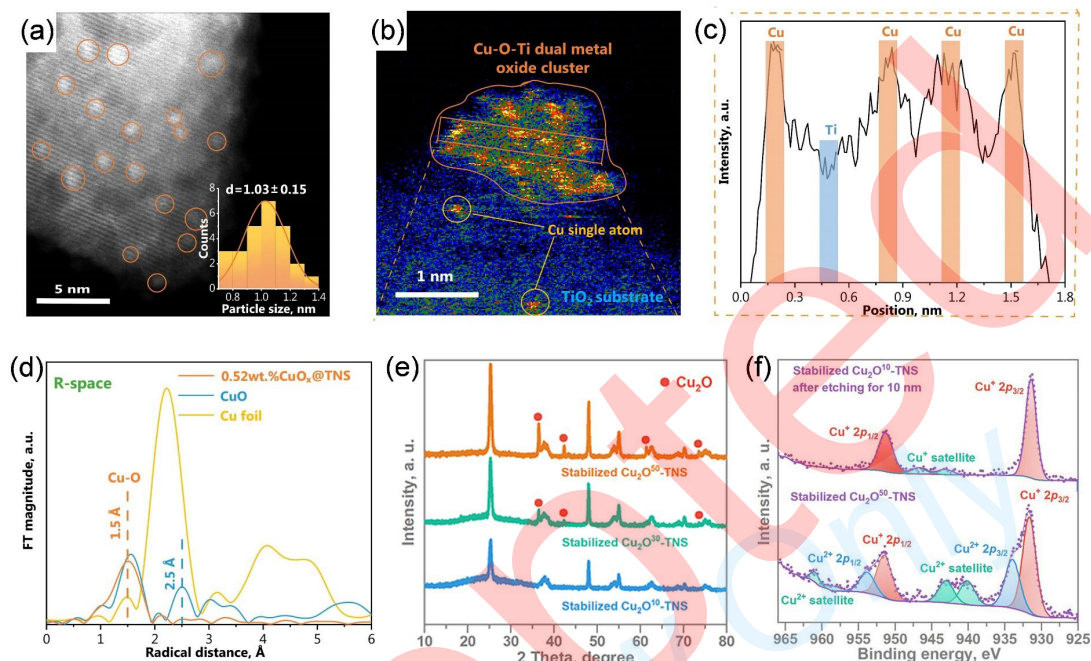


图 2 (网络版彩色) CuO_x 与 Cu_2O 分别修饰的 TNS 的结构与化学表征 (a) 0.52wt.% CuO_x @TNS 的原子分辨率 HAADF-STEM 图像, 插图: 对应粒径分布^[9]; (b) 0.52wt.% CuO_x @TNS 的 HAADF-STEM 放大图像^[9]; (c) 沿橙色区域的线扫强度分布显示 Cu 与 Ti 的强度差异^[9]; (d) 参比材料与 0.52wt.% CuO_x @TNS 的傅里叶变换 EXAFS 谱^[9]; 经许可从参考文献[9]复制。可根据知识共享署名-非商业性使用-禁止演绎 4.0 许可获取。版权归 Natl Acad Sciences 2023 年所有。 (e) Cu_2O 稳定化的 XRD 谱^[27]; (f) 稳定化 Cu_2O^{10} -TNS 在 Ar^+ 刻蚀前后的高分辨 XPS 结果^[27]。经许可从参考文献[27]复制。版权归 Wiley-VCH 2024 年所有。

Figure 2 (Color online) Comparative structural and chemical characterization of CuO_x - versus Cu_2O -modified TNS. (a) HAADF-STEM images of 0.52wt.% CuO_x @TNS, insets: the related particle size distribution^[9]; (b) Magnified HAADF-STEM image of 0.52wt.% CuO_x @TNS^[9]; (c) The extracted line profiles along the orange area demonstrate the pronounced intensity difference between Cu and Ti^[9]; (d) Fourier transformed EXAFS spectra for the reference materials and 0.52wt.% CuO_x @TNS^[9]; Reproduced with permission from Ref. [9]. Available under a CC-BY-NC-ND 4.0 license. Copyright 2023 Natl Acad Sciences. (e) XRD patterns for Cu_2O stabilization^[27]; (f) High-resolved XPS results for the stabilized Cu_2O^{10} -TNS before and after Ar^+ etching^[27]. Reproduced with permission from Ref. [27]. Copyright 2024 Wiley-VCH.

基于前期对 Cu 活性位点构建的研究基础, 我们进一步探索了直接带隙为 2.1 eV 的氧化亚铜 (Cu_2O) 的动态调控策略。尽管 Cu_2O 因其优异的可见光响应特性备受关注^[25,26], 但其表面易氧化形成氧化铜 (CuO) 钝化层的问题严重限制了其催化活性和稳定性。针对这一挑战, 我们提出了 TiO_2 基底负载的 Cu_2O 亚纳米簇动态调控新策略。通过精心设计的对照实验体系, 我们首先系统比较了不同 Cu 基化合物与 TNS 异位复合催化剂的性能差异。实验数据明确显示, 这些预制催化剂的活性显著低于 Cu^{2+} 与 TNS 原位复合体系, 这一现象深刻揭示了 Cu^{2+} 在动态演化过程中对 Cu_2O 形成的独特促进作用。基于此发现, 我们成功构建了光生 e^- 驱动 Cu^{2+} 还原与 h^+ 介导甲醛氧化的双反应协同机制, 实现了 Cu_2O -TNS 界面的精准构筑^[27]。得益于这种动态重构策略, 催化剂在 NO_3^- -RR 中实现了 $94.2 \pm 0.91\%$ 的 NO_3^- 转化率和 $98.6 \pm 0.55\%$ 的 NH_3 选择性。HAADF-STEM 显示, 尺寸为 1.3 ± 0.2 nm 的 Cu_2O 纳米团簇均匀分散在 TNS 表面, 元素映射进一步证实其化学组成。X 射线衍射 (XRD,

图2(e))与XPS深度剖析(图2(f))共同证实了Cu₂O晶相的存在。原位拉曼光谱研究表明,光照条件下可观察到Cu₂O(159和205 cm⁻¹)与氧化层CuO(259和303 cm⁻¹)的特征振动模式,而碱性环境促使CuO在界面沉积(298、399和602 cm⁻¹)。PL光谱和光电流测试证实, Cu₂O纳米团簇的构建显著提升了载流子分离效率。更重要的是, NH₃合成速率与团簇构建进程的强相关性直接印证了活性位点动态调控的决定性作用。

在单活性位点催化体系研究的基础上,多相协同催化策略因其独特的电子协同效应展现出显著优势。Lakhera团队在TiO₂表面重构Cu纳米颗粒(CuNp),成功实现了82%的NO₃⁻转化率^[28]。深入的物相表征揭示了该体系的独特结构特征,XRD分析显示CuNp中存在Cu⁰/Cu₂O/CuO三相共存结构,XPS进一步证实Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺混合价态体系的形成。机理研究表明,金属Cu表面原子以解离方式与甲酸结合,形成双齿甲酸盐(HCOO)和吸附氢原子(H*),这些H*可高效氢化NO₃⁻生成NH₃。这种多组分协同机制突破了传统单相催化剂在电子传递方面的固有局限,为设计具有自适应表面结构的Cu基催化剂提供了新方向。

Cu基催化剂在光催化NO₃⁻还原合成NH₃领域展现出独特优势,其性能突破主要源于三大设计策略的创新:(1)电子结构精准调控:通过构建Cu混合价态体系(如CuO_x@TNS)优化d轨道电子分布,显著提升多电子转移效率与光响应特性;(2)复合界面工程:利用Cu-O-Ti等异质结构建立定向电子传输通道,实现NO₃⁻RR与氧化反应的高效协同;(3)动态活性位点构筑:通过光生载流子驱动Cu物种原位重构(如Cu₂O亚纳米簇),形成自稳定催化界面,使NH₃选择性近100%。

尽管Cu基催化剂研究取得了显著进展,但仍面临若干关键科学问题亟待解决:(1)Cu活性位点的动态演变机制尚未完全明晰,特别是光诱导的价态转变与界面重构机制尚缺乏原子尺度的实时解析;(2)催化剂的长期循环稳定性受限于Cu物种的表面氧化和颗粒团聚现象。未来研究应聚焦于:(1)结合原位表征技术(如原位X射线吸收精细结构光谱(*in-situ* XAFS)、原位傅里叶变换红外光谱(*in-situ* FTIR)、原位拉曼光谱(*in-situ* Raman))揭示Cu活性位点在催化过程中的动态演化机制;(2)开发机器学习辅助的氧化剂筛选方法,建立反应条件-产物选择性的定量构效关系;(3)设计抗氧化的Cu基复合体系(如封装结构、双金属协同),提升催化剂的循环稳定性;(4)探索光-电-热多场耦合策略,突破传统光催化的效率瓶颈。通过多学科交叉与理性设计,Cu基催化剂有望在环境治理与绿色合成领域将展现出更广阔的应用前景。

1.2 氧化-还原双活性位点

光催化NO_x还原的选择性调控在实际应用中面临严峻挑战,其核心问题源于传统催化体系的设计局限性:单一活性位点难以实现氧化与还原半反应的空间隔离,导致光生e⁻-h⁺在迁移过程中发生非选择性复合,显著降低反应动力学效率^[29,30]。此外, NO_x光催化还原涉及复杂的电子转移

过程,以 NO_3^- 还原为例,其8电子转移过程($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$)中存在多种竞争性中间产物(如 NO_2^- 、 N_2 等)^[31],这使得产物选择性调控成为难题。更深层次的研究表明,传统催化剂表面活性位点的电子结构同质化导致中间体吸附强度失配,无法精确调控多步质子-电子耦合过程,这是选择性失控的根本原因^[32]。基于电催化体系的研究启示,研究者们发现通过物理分离的电化学池设计可实现氧化与还原反应的独立进行,并实现定向电荷转移^[33,34]。这种空间分离的构型关系能够显著提升氧化-还原反应效率。基于此,精确构建空间分离的双功能活性位点(分别用于氧化与还原反应)并结合增值转化策略,为发展高效光氧化-还原催化体系提供了可行路径,通过精细调控催化剂的组成与结构,可在同一催化剂中实现氧化与还原反应的协同增效,不仅显著提升了催化效率,更为实际应用开辟了新途径。

光催化双活性位点构筑策略研究近期取得重要突破。本研究团队通过在富含 Ti^{3+} /OVs的TNS基底可控锚定钡单原子(Ba SAs)^[10],成功开发出具有空间分离特性的Ba-TNS_{OV}双功能催化剂(图3(a))。系统性能测试表明, Ti^{3+} 的引入显著提升了TNS基底的催化活性,其中TNS_{OV3}样品展现出最优的 NH_3 合成效率($8.63 \pm 0.92 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。Ba SAs负载后,Ba-TNS_{OV3}活性进一步提升至 $16.98 \pm 1.19 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$,显著高于TNS_{OV1}($4.37 \pm 0.75 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和TNS_{OV3},证实 Ti^{3+} 和Ba SAs的协同催化效应。该催化剂通过调控空间分离的氧化位点(Ba SAs富集 h^+)与还原位点(Ti^{3+} 富集 e^-)的电荷邻近效应,实现了10.3%的表观量子效率,同步驱动 NO_3^- 还原与甲醛氧化反应。密度泛函理论(DFT)计算表明(图3(b)),Ba SAs与 Ti^{3+} 之间的电子能级重叠诱导了共价相互作用,形成定向电子转移通道。瞬态吸收光谱(TA)分析显示Ba-TNS_{OV3}中 e^- 寿命缩短(图3(c))与 h^+ 衰减加速现象,证实Ba SAs作为电子陷阱对载流子的高效捕获。特别值得关注的是,该催化剂对 NO_3^- 的吸附能从TNS的 -0.29 eV 提升到 -0.68 eV ,还原能垒降低至 -1.05 eV (图3(d)),在促进 NH_3 高选择性合成的同时,通过将甲醛精准氧化为甲酸(而非 CO/CO_2),实现了副产物的双重抑制。该研究通过原子级活性位点的空间分离与电荷定向传输机制,为复杂污染物协同转化提供了兼具高效性与选择性的新型光催化解决方案。

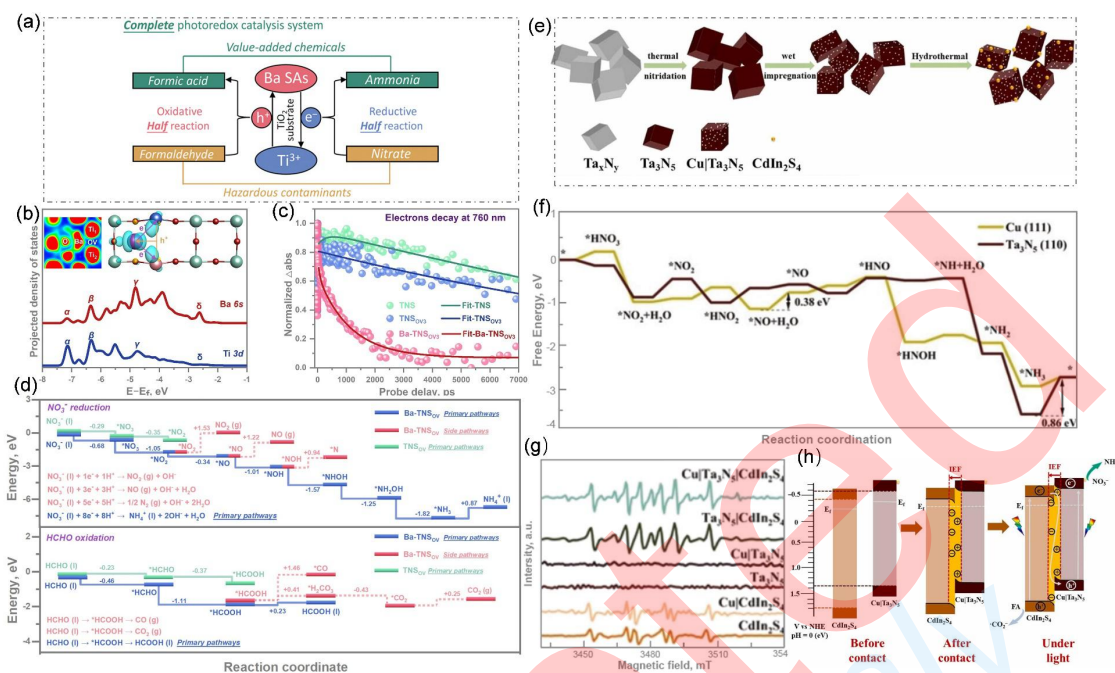


图 3 (网络版彩色) 光催化氧化还原反应体系的机理研究 (a) Ba-TNS_{OV} 光氧化-还原催化体系示意图^[10]; (b) PDOS 计算结果, 插图: 电子局域函数与电荷密度差分布, 等值面设置为 0.001 eV Å⁻³, 蓝色表示电荷积累, 黄色表示电荷耗散^[10]; (c) 760 nm 探测波长下瞬态吸收光谱的电子动力学行为^[10]; (d) NO₃⁻还原与 HCHO 氧化反应机制的吉布斯自由能图^[10]; 经许可从参考文献[10]复制。版权由 American Association for the Advancement of Science 2023 年所有。 (e) SACu/TN/CIS SHPs 的制备流程^[35]; (f) Cu(111) 与 Ta₃N₅(110) 表面将 NO₃⁻还原为 NH₃ 的自由能分布^[35]; (g) •CO₂⁻自由基的电子自旋共振实验表征^[35]; (h) SACu/TN 与 CIS 间形成 S 型异质结促进 NO₃⁻光还原的电荷转移机制^[35]。经许可从参考文献[35]复制。版权归 Elsevier 2023 年所有。

Figure 3 (Color online) Mechanistic investigations of photocatalytic systems for redox reaction (a) Illustration for the Ba-TNS_{OV} photoredox catalysis system^[10]; (b) Calculated PDOS, insets: electronic localization function and charge difference distribution, the isosurface is set to 0.001 eV Å⁻³, charge accumulation is marked in blue and charge depletion is marked in yellow^[10]; (c) Kinetics of electrons in TA spectra under the probe wavelengths of 760 nm^[10]; (d) Calculated Gibbs free energy diagram for NO₃⁻ reduction and HCHO oxidation reaction mechanisms^[10]; Reproduced with permission from Ref. [10]. Copyright 2023 American Association for the Advancement of Science. (e) The preparation process of SACu/TN/CIS SHPs^[35]; (f) The free energy profiles of reducing NO₃⁻ into NH₃ on Cu(111) and Ta₃N₅(110) surfaces^[35]; (g) electron spin resonance experiments of •CO₂⁻^[35]; (h) S-scheme illustration of formation and charge transfer between SACu/TN and CIS for NO₃⁻ photoreduction^[35]. Reproduced with permission from Ref. [35]. Copyright 2023 Elsevier.

上述研究通过原子级活性位点的空间分离与电荷定向传输机制, 成功突破了传统单一位点催化剂的局限性。这一创新策略的普适性在后续研究中得到充分验证。Li 等人基于双活性位点策略的延伸研究, 成功开发了单原子 Cu 位点/Ta₃N₅/CuInS₂ 纳米颗粒 (SACu/TN/CIS SHPs) 复合催化剂体系^[35], 深入揭示了单原子位点与异质结结构的协同作用机制 (图 3(e)), 成功实现了 NO₃⁻ 向 NH₃ 的高选择性转化。该体系通过 Ta₃N₅ 与 CuInS₂ 构建的 S 型异质结实现高效电荷分离, 其中单原子 Cu 位点作为关键活性中心, 显著降低了 NO₃⁻ 还原为 NH₃ 的反应能垒 (图 3(f))。具体而言, Ta₃N₅ 的光生 e⁻ 通过内建电场定向转移至 Cu 位点, 参与 NO₃⁻ RR。而 CIS SHPs 通过将甲醛氧化生成强还原性 •CO₂⁻ 物种, 大幅提升体系还原能力。这种三元协同作用机制为复杂光催化体系的设计提供了新范式, 其通过组分间能级匹配与空间电荷分布的精确调控, 成功实现了光生载流子的定向迁移与反应中间体的稳定吸附 (图 3(h))。从二元双活性位点到三元复合体系的演变, 体现了光催化设计从单一功能导向到多级协同机制的范式转变。这种基于结构-性能的精准调控策略, 为复杂污染

物协同转化提供了新的理论框架。

上述研究共同揭示了 NO_x 光催化还原体系优化的两大核心策略：(1)通过原子级活性位点空间分离实现氧化/还原微环境的精准构筑；(2)借助异质界面工程与中间体定向调控，显著提升载流子传输效率和反应动力学性能。相较于传统单一位点催化剂，双活性体系在量子效率与产物选择性方面展现出显著优势。未来研究可重点关注：(1)双活性位点的动态演化机制；(2)多界面体系的能带匹配理论模型；(3)实际水体复杂组分对催化路径的影响。这些突破不仅将深化对光催化基础理论的认识，更为实现污染物资源化提供了切实可行的技术路径。

2 氧化-还原全反应高效协同

光催化体系中， e^- 驱动的还原反应与 h^+ 介导的氧化反应共同构成完整的催化循环，二者的协同效率直接决定了整个体系的能量转化效率^[36-39]。研究表明，氧化半反应动力学迟滞往往是限制光催化整体性能的关键瓶颈^[39]。为了实现氧化-还原过程的高效匹配，需在热力学上保证能带对齐，在动力学上保持两半反应速率的协调，并在空间上合理分布反应位点，以防止载流子堆积与副反应发生。采用热力学更有利的有机氧化剂(如甲醛、甲醇等)可显著提升载流子分离效率，进而促进还原反应进行^[40]。值得注意的是，氧化-还原半反应的耦合机制具有双重特性：一方面，氧化反应生成的活性中间体(如 $\bullet\text{CO}_2^-$)可能参与还原路径，形成催化协同效应；另一方面， h^+ 的过度积累会加剧载流子复合^[41]。这种复杂的相互作用机制表明，深入揭示氧化半反应对还原路径的调控规律，是优化光催化性能的核心科学问题。

光催化过程中光生 e^- - h^+ 的快速复合严重制约了载流子的利用率。为解决这一关键问题，研究者通过引入氧化半反应体系选择性捕获光生 h^+ ，有效抑制载流子复合的同时实现对还原路径的定向调控。目前常用的有机氧化剂主要包括包括甲醛、乙二醇、甲酸及甲醇等。以 NO_3^- 还原为例，其多电子转移特性导致产物分布呈现多样性。研究发现，氧化剂类型显著影响 NO_3^- 还原产物分布。例如，以甲醇或甘油为氧化剂时，产物以 NH_3 为主^[42,43]，而甲酸或草酸体系则有利于 N_2 生成^[44,45]。值得注意的是，通过优化反应条件，甲醇氧化体系也可以实现 NO_3^- 向 N_2 的高效转化^[46,47]，相比之下，甲酸氧化体系则可能导致 NO_x 成为主要产物^[48]。而关于醛类氧化剂的影响，现有研究结果存在一定差异，部分研究表明甲醛作为氧化剂时 N_2 选择性高于乙醛^[33]，而另一些研究则观察到不一样的趋势^[26]。这种差异可能源于反应条件(如pH值、催化剂类型等)的不同^[49]，同时也揭示了氧化半反应与还原半反应之间复杂的协同作用机制。目前研究结果存在差异的主要原因可能包括：(1)反应条件(如pH值、光照强度等)的参数差异；(2)氧化剂分解路径多样性导致的中间产物干扰效应；(3)催化剂表界面特性对电荷转移效率的调控作用。因此，深入系统地解析氧化半反应对 NO_x 还原过程的作用机制，是实现光催化反应路径精准调控的重要前提。

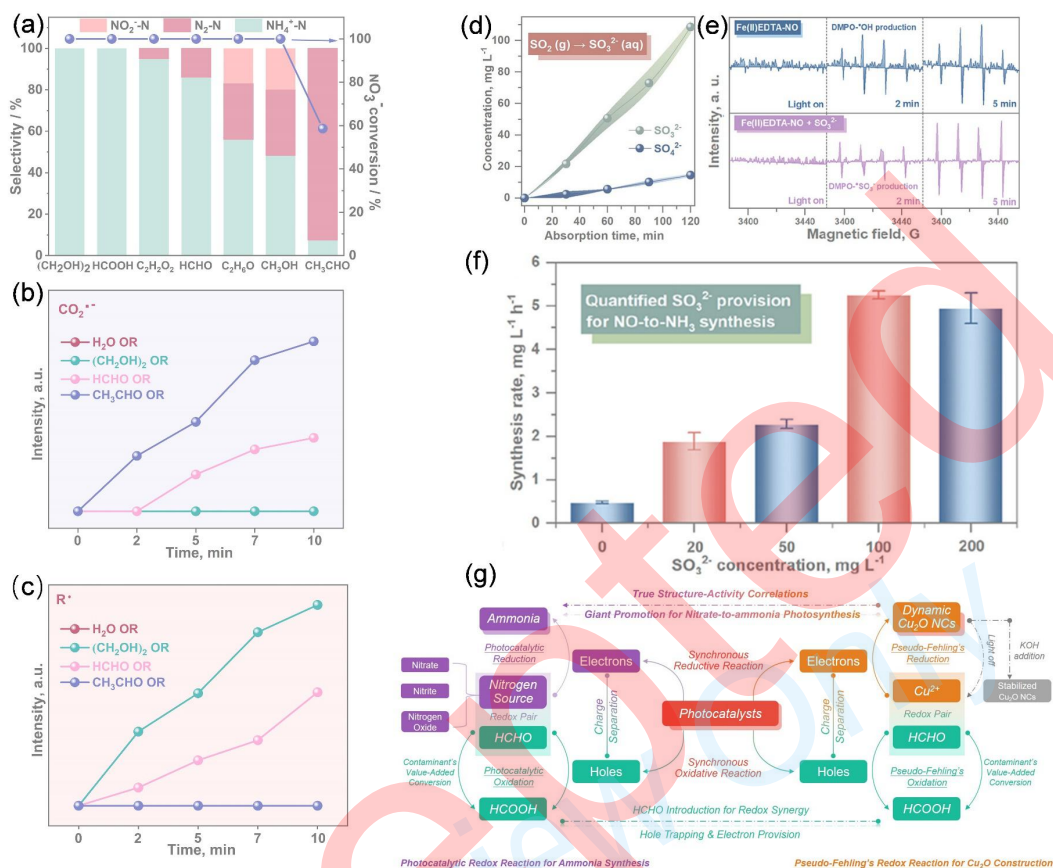


图 4 (网络版彩色) 光催化反应机理与性能表征 (a) NO_3^- 与其他氧化半反应的选择性对比实验^[24]; (b) $\bullet\text{CO}_2^-$ 自由基的归一化峰强度动态演变^[24]; (c) $\bullet\text{R}$ 自由基归一化峰强度动态演变^[24]; 经许可从参考文献[24]复制。版权归 American Chemical Society 2024 年所有。(d) SO_2 的溶解和 SO_3^{2-} 的生成^[50]; (e) H_2O 氧化生成 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ (上) 与 SO_3^{2-} 氧化生成 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_3^{2-}$ (下) 的原位 EPR 表征^[50]; (f) NH_3 合成过程中 SO_3^{2-} 供给量的定量分析^[50]; 经许可从参考文献[50]复制。版权归 American Chemical Society 2023 年所有。(g) Cu_2O 纳米晶同步构建与光催化合成 NH_3 过程示意图^[27]。经许可从参考文献[27]复制。版权归 Wiley-VCH 2024 年所有。

Figure 4 (Color online) Mechanistic investigations and performance characterization of photocatalytic systems (a) Selectivity tests in NO_3^- with other oxidative half-reaction processes^[24]; (b) Evolution of peak normalized intensities of $\bullet\text{CO}_2^-$ ^[24]; (c) Evolution of peak normalized intensities of $\bullet\text{R}$ ^[24]; Reproduced with permission from Ref. [24]. Copyright 2024 American Chemical Society. (d) Dissolution of SO_2 and generation of SO_3^{2-} ^[50]; (e) In situ EPR measurements for the production of $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ by H_2O oxidation (up) and $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_3^{2-}$ by SO_3^{2-} oxidation (down)^[50]; (f) Quantified SO_3^{2-} provision for NH_3 production^[50]; Reproduced with permission from Ref. [50]. Copyright 2023 American Chemical Society. (g) Illustration for the synchronous Cu_2O NCs construction and NH_3 photosynthesis in the realistic catalysis condition^[27]. Reproduced with permission from Ref. [27]. Copyright 2024 Wiley-VCH.

如图4(a)所示, 氧化剂类型对 NO_3^- -RR的活性和选择性具有显著调控作用^[24]。具体而言, 乙醛体系表现出92.67%的 N_2 选择性, 而乙二醇体系则实现接近100%的 NH_3 选择性。通过电子顺磁共振(EPR)表征发现(图4(b-c)), 乙醛氧化产生的 $\bullet\text{CO}_2^-$ 自由基促进NO中间体二聚反应($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$), 进而通过 N_2O 分解途径提高 N_2 产率; 而乙二醇氧化生成的 $\bullet\text{R}$ 自由基通过持续提供电子, 驱动 NO_3^- 经历8电子深度还原过程, 从而高效合成 NH_3 。值得注意的是, 甲醛体系因同时产生 $\bullet\text{CO}_2^-$ 和 $\bullet\text{R}$ 自由基, 导致 NH_3 和 N_2 的竞争性生成。这一发现与本研究团队前期研究结果一致^[9], 证实乙二醇的引入可加速 h^+ 消耗并抑制 $\bullet\text{OH}$ 自由基生成, 将 NH_3 合成速率提升至 $16.04 \pm 0.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (选择性接近100%), 从动力学角度证实了氧化-还原半反应协同调控的关键作用。

在污染物协同转化方面, 本研究团队创新性地利用工业废气二氧化硫(SO_2)作为还原剂, 构建了 SO_2 -NO协同氧化-还原体系^[50]。该体系同时实现了 NO_x 高效光催化还原合成 NH_3 和 SO_2 氧化净化。工业废气 SO_2 可作为新型的还原剂以实现 NO_x 还原和 SO_2 氧化反应的同步高效进行。机理研究表明, SO_2 在反应过程中生成 SO_3^{2-} (图4(d)), 与 Fe(III)-EDTA 形成稳定的氧化-还原对, 有效维持 Fe(II)-EDTA 循环再生, 促进NO吸收活化。原位EPR表征发现(图4(e)), SO_2 优先捕获光生 h^+ 生成 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_3^{2-}$ 自由基, 显著增强电荷分离效率, 使 NH_3 的合成速率提升至无 SO_2 条件下的11倍(图4(f))。该策略成功构建了“以废治废”的协同转化机制, 实现 SO_2 与NO的污染治理与资源转化, 兼具环境效益与经济价值。此外, 甲醛光催化氧化为甲酸的路径展现出良好的应用前景。研究表明, 在动态 Cu_2O 活性位点作用下, 以甲醛为还原剂的反应体系下显著提升了 NO_3^- 的还原效率, 实现了 NO_3^- 转化率为 $94.2 \pm 0.91\%$ 以及 NH_3 选择性为 $98.6 \pm 0.55\%$ 的优异性能(图4(g))^[27]。这些研究成果为复杂污染物协同转化提供了新的技术路径。

上述研究系统阐明了氧化半反应在光催化体系中的核心调控作用。据此提出新型理论框架: 首先, 基于氧化剂-催化剂能级匹配原则实现高效电荷分离; 其次, 通过氧化中间产物的定向调控精确引导反应路径; 最后, 建立污染物协同转化机制, 同步实现环境净化与资源再生。这一理论框架不仅为 NO_x 光催化还原技术的发展提供重要指导, 其揭示的“氧化驱动还原”普适性原理, 更为多相催化体系(如电催化、光电催化)的优化设计开辟了新思路。

面向实际应用需求, 未来研究需在以下关键方向取得突破: 首先, 在材料设计层面, 需开发兼具多位点活性和结构稳定性的新型催化剂, 着重解决实际复杂环境中材料失活问题; 在结构调控方面, 通过原子级精确定位实现双功能活性位点的空间优化排布, 将成为提升催化效率的核心策略; 在机理研究方面, 深入理解电荷定向转移过程, 特别是发展界面电子动力学的原位表征技术, 将为催化剂的理性设计提供理论依据; 在工程应用层面, 加强系统集成研究, 开发模块化反应装置与工艺优化方法, 是实现光催化技术从实验室走向工业化应用的关键。这些研究方向的突破将有力推动能源-环境协同治理技术的发展。

3 总结与展望

光催化 NO_x 还原的选择性调控是实现高效环境净化的核心挑战。本文系统总结了通过活性位点设计与氧化-还原协同优化提升选择性的策略, 得出了现有研究中所取得的如下进展:

(1)活性位点可控构筑: 通过引入Cu基氧化物、双金属簇等结构, 调控活性位点的电子态与空间分布, 显著增强了载流子分离效率与反应路径定向性。例如, $\text{CuO}_x@\text{TNS}$ 催化剂通过亚纳米团簇分散与 Ti^{3+} 缺陷协同作用, 实现了 NO_3^- 的完全转化与 NH_3 的高选择性合成。

(2)氧化-还原协同机制: 利用有机氧化半反应(如乙二醇氧化)抑制副产物生成, 使 NH_3 选择性提升

至98.6%。该策略不仅证实了氧化与还原反应的动力学匹配对选择性的关键作用，与此同时，拓展污染物(如SO₂)协同转化的新思路，即通过设计合理的反应体系，同步实现环境净化与资源再生。

(3)动态界面调控：动态Cu₂O活性位点的原位构建与界面电荷转移通道的优化，能够通过价态可逆变化实现自适应性调控。这种动态平衡机制不仅揭示了催化剂在真实工况下的自稳定化特性，也为设计高稳定性光催化体系提供了新思路，即通过促进活性界面的实时重构，维持高效催化性能。

尽管现有研究成果显著，但本领域发展仍面对如下关键问题：

(1)催化剂稳定性与实用性：目前大多数研究集中于实验室条件下的短期性能测试，而催化剂在长期连续运行、高温波动及湿度变化条件下的失活机制尚未充分揭示。未来可重点发展具备自修复能力的活性位点设计或表面保护层构建策略，同时结合原位/准原位表征技术(如原位红外、XPS、XAFS等)深入探究反应过程中结构演变与失活过程之间的关联，为高稳定性催化剂的开发提供理论依据。

(2)光能利用效率提升：提升催化体系对太阳光尤其是可见光和近红外光的响应能力是突破低光效率瓶颈的关键。可通过能带结构调控(如异质结构建、掺杂调控等)和表面等离激元效应(如引入贵金属纳米颗粒)实现宽光谱响应；此外，引入光子晶体结构或反射增强膜等手段可有效延长光在催化剂表面的停留时间，增强光捕获能力，进而提升光催化反应效率。

(3)复杂体系选择性调控：在真实废气中，NO_x常与SO₂、挥发性有机化合物(VOCs)等多组分共存^[51,52]，易干扰目标反应路径，导致副产物生成或活性下降。因此，未来应重点设计具有多功能活性位点(如氧化还原中心与酸碱位点协同存在)的催化体系，实现对反应中间体的精准调控。同时，建议借助机器学习等数据驱动方法，进行高通量筛选和催化剂性能预测，加快高选择性催化材料的开发。

(4)规模化应用集成：当前光催化技术仍主要停留在小试或中试阶段，实际应用受限。未来可从反应器结构优化出发，发展模块化、可拓展的光催化反应装置，并结合智能控制系统(如在线监测与反馈调节)提升运行效率与适应性，以满足大气净化、工业烟气处理等实际场景的需求。

总之，光催化NO_x还原的选择性调控需兼顾材料设计、机制解析与工程化应用。通过多学科交叉创新，有望实现从实验室研究到产业化推广的跨越，为“双碳”目标下的环境污染治理提供基础理论和关键技术支撑。

参考文献

- 1 Anenberg S C, Miller J, Minjares R, et al. Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets. *Nature*, 2017, 545: 467-471
- 2 Wang X Y, Du D, Yan Z A, et al. In situ observation of atmospheric NO_x over Qinghai-Tibet Plateau by Scientific Experiment System in Near Space Program (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 3348-3356 [王馨悦, 牡丹, 闫召爱, 等. 临近空间飞行平台青藏高原大气 NO_x 原位观测实验. *科学通报*, 2022, 67: 3348-3356]
- 3 Guo Q, Ma Z, Zhou C, et al. Single molecule photocatalysis on TiO₂ surfaces: focus review. *Chem Rev*, 2019, 119: 11020-11041
- 4 Wu T, Liu X, Liu Y, et al. Application of QD-MOF composites for photocatalysis: energy production and environmental remediation. *Coordin Chem Rev*, 2020, 403: 213097
- 5 Wang H, Sun Y, Jiang G, et al. Unraveling the mechanisms of visible light photocatalytic NO purification on earth-abundant insulator-based core-shell heterojunctions. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1479-1487
- 6 Wu Q, van de Krol R. Selective photoreduction of nitric oxide to nitrogen by nanostructured TiO₂ photocatalysts: role of oxygen vacancies and iron dopant. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9369-9375
- 7 Li J, Wang J, Shen S, et al. Beyond purification: highly efficient and selective conversion of NO into ammonia by coupling continuous absorption and photoreduction under ambient conditions. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 5445-5452
- 8 Li R, Xiang K, Peng Z, et al. Recent advances on electrolysis for simultaneous generation of valuable chemicals at both anode and cathode. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102292
- 9 Chen R, Shen S, Wang K, et al. Promoting the efficiency and selectivity of NO₃⁻-to-NH₃ reduction on Cu-O-Ti active sites via preferential glycol oxidation with holes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2312550120
- 10 Li J, Chen R, Wang K, et al. Combined photoredox catalysis for value-added conversion of contaminants at spatially separated dual active sites. *Research*, 2023, 6: 0055
- 11 Xia P, Pan X, Jiang S, et al. Designing a redox heterojunction for photocatalytic "overall nitrogen fixation" under mild conditions. *Adv Mater*, 2022, 34: 2200563
- 12 Ju T, Zhou Y Q, Cao K G, et al. Dicarboxylation of alkenes, allenes and (hetero) arenes with CO₂ via visible-light photoredox catalysis. *Nat Catal*, 2021, 4: 304-311
- 13 Chen R, Pang S, An H, et al. Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu₂O particles. *Nat Energy*, 2018, 3: 655-663
- 14 Yu H, Li J, Zhang Y, et al. Three-in-one oxygen vacancies: whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO₂ photoreduction. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3880-3884
- 15 Zhou Y, Zhang Z, Fang Z, et al. Defect engineering of metal-oxide interface for proximity of photooxidation and photoreduction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 10232-10237
- 16 Chen G, Zhao Y, Fu G, et al. Interfacial effects in iron-nickel hydroxide-platinum nanoparticles enhance catalytic oxidation. *Science*, 2014, 344: 495-499

- 17 Chen G F, Yuan Y, Jiang H, et al. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper-molecular solid catalyst. *Nat Energy*, 2020, 5: 605-613
- 18 X. Zhang, C. Wang, Y. et al., Cu clusters/TiO_{2-x} with abundant oxygen vacancies for enhanced electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *J Mater Chem. A*, 2022, 10: 6448-6453
- 19 Y. Yao, L. Zhang, Electrochemical nitrate reduction to ammonia on copper-based materials for nitrate-containing wastewater treatment. *Sci Bull*, 2022, 67, 1194-1196
- 20 Guo C, Zhou W, Lan X, et al. Electrochemical upgrading of formic acid to formamide via coupling nitrite co-reduction. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16006-16011
- 21 Wu Y A, McNulty I, Liu C, et al. Facet-dependent active sites of a single Cu₂O particle photocatalyst for CO₂ reduction to methanol. *Nat Energy*, 2019, 4: 957-968
- 22 Lu G L, Hou X H, Ding J Y, et al. Research progress in electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia by copper-based materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3728-3747 [卢国龙, 侯向华, 丁俊阳, 等. 铜基材料电催化硝酸根还原合成氨的研究进展. 科学通报, 2024, 69: 3728-3747]
- 23 Zhu C, Zhang Z, Zhong L, et al. Product-specific active site motifs of Cu for electrochemical CO₂ reduction. *Chem*, 2021, 7: 406-420
- 24 Shen S, Chen R, Li X, et al. Regulating the selectivity of nitrate photoreduction for purification or ammonia production by cooperating oxidative half-reactions. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 7653-7661
- 25 Ali S, Razzaq A, Kim H, et al. Activity, selectivity, and stability of earth-abundant CuO/Cu₂O/Cu⁰-based photocatalysts toward CO₂ reduction. *Chem Eng J*, 2022, 429: 131579
- 26 Lakhera S K, Watts A, Hafeez H Y, et al. Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction α -Fe₂O₃/Cu₂O mixed oxide catalysts and its visible light photocatalytic activity. *Catal Today*, 2018, 300: 58-70
- 27 Li J, Chen R, Wang J, et al. Dynamic in situ formation of Cu₂O sub-nanoclusters through photoinduced pseudo-Fehling's reaction for selective and efficient nitrate-to-ammonia photosynthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 136: e202317575
- 28 Varghese A P, TP R, Neppolian B, et al. Advancing the understanding of photocatalytic nitrate reduction for ammonia synthesis: copper catalysts and formic acid synergy. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7: 6527-6536
- 29 Xiang X, Cheng B, Zhu B, et al. High-entropy alloy nanocrystals boosting photocatalytic hydrogen evolution coupled with selective oxidation of cinnamyl alcohol. *Chinese J Catal*, 2025, 68: 326-335
- 30 Paolucci C, Khurana I, Parekh A A, et al. Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction. *Science*, 2017, 357: 898-903
- 31 Yu S, Shen S, Zhang C, et al. Accelerating the production of formate radicals for nitrate purification via a redox-regulated photocatalysis route. *Appl Catal B Environ*, 2024, 358: 124419
- 32 Li X, Sun Y, Xu J, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄

- 398 mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers. *Nat Energy*, 2019, 4: 690-699
- 399 33 Wu R, Meng Q, Yan J, et al. Electrochemical strategy for the simultaneous production of
400 cyclohexanone and benzoquinone by the reaction of phenol and water. *J Am Chem Soc*, 2022,
401 144: 1556-1571
- 402 34 Zhou Q, Shen Z, Zhu C, et al. Nitrogen-doped CoP electrocatalysts for coupled hydrogen
403 evolution and sulfur generation with low energy consumption. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800140
- 404 35 Liu Z, Fan S, Li X, et al. Synergistic effect of single-atom Cu and hierarchical
405 polyhedron-like Ta₃N₅/CdIn₂S₄ S-scheme heterojunction for boosting photocatalytic NH₃
406 synthesis. *Appl Catal B Environ*, 2023, 327: 122416
- 407 36 Zhao Y, Zhou H, Zhu X, et al. Simultaneous oxidative and reductive reactions in one system
408 by atomic design. *Nat Catal*, 2021, 4: 134-143
- 409 37 Wang T, Tao L, Zhu X, et al. Combined anodic and cathodic hydrogen production from
410 aldehyde oxidation and hydrogen evolution reaction. *Nat Catal*, 2022, 5: 66-73
- 411 38 Yang Y, Chai Z, Qin X, et al. Light-induced redox looping of a rhodium/Ce_xWO₃
412 photocatalyst for highly active and robust dry reforming of methane. *Angew Chem Int Ed*,
413 2022, 61: e202200567
- 414 39 Li R, Xiang K, Peng Z, et al. Recent advances on electrolysis for simultaneous generation of
415 valuable chemicals at both anode and cathode. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102292
- 416 40 Shang W, Li Y, Huang H, et al. Synergistic redox reaction for value-added organic
417 transformation via dual-functional photocatalytic systems. *ACS Catal*, 2021, 11: 4613-4632
- 418 41 Liu T, Chen J, Li N, et al. Unexpected role of nitrite in promoting transformation of
419 sulfonamide antibiotics by peracetic acid: reactive nitrogen species contribution and harmful
420 disinfection byproduct formation potential. *Environ Sci Technol*, 2021, 56: 1300-1309
- 421 42 Kato R, Furukawa M, Tateishi I, et al. Novel photocatalytic NH₃ synthesis by NO₃⁻ reduction
422 over CuAg/TiO₂. *ChemEng*, 2019, 3: 49
- 423 43 Lucchetti R, Siciliano A, Clarizia L, et al. Sacrificial photocatalysis: removal of nitrate and
424 hydrogen production by nano-copper-loaded P25 titania. A kinetic and ecotoxicological
425 assessment. *Environ Sci Pollut*, 2017, 24: 5898-5907
- 426 44 Wang Z, Chen G, Wang X, et al. Performance of L-Cu&Mn-nZVFe@ B nanomaterial on
427 nitrate selective reduction under UV irradiation and persulfate activation in the presence of
428 oxalic acid. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123378
- 429 45 Zazo J A, García-Muñoz P, Pliego G, et al. Selective reduction of nitrate to N₂ using ilmenite
430 as a low cost photo-catalyst. *Appl Catal B Environ*, 2020, 273: 118930
- 431 46 Mori T, Suzuki J, Fujimoto K, et al. Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in
432 water on a unique hollandite photocatalyst. *Appl Catal B Environ*, 1999, 23: 283-289
- 433 47 Mori T, Suzuki J, Fujimoto K, et al. Photocatalytic reduction of nitrate in water on
434 meso-porous hollandite catalyst: A new pathway on removal of nitrate in water. *Journal of*
435 *Sol-Gel Science and Technology*, 2000, 19: 505-510
- 436 48 Montesinos V N, Quici N, Destailats H, et al. Nitric oxide emission during the reductive
437 heterogeneous photocatalysis of aqueous nitrate with TiO₂. *RSC Advances*, 2015, 5:

- 438 85319-85322
- 439 49 He C S, Sun S, Dong Y D, et al. Strategies and mechanisms for the regulation of reactive
440 oxygen species in advanced oxidation process (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70:
441 2056-2069 [何传书, 孙鹭, 董玉丹, 等. 高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制.
442 科学通报, 2025, 70: 2056-2069]
- 443 50 Chen R, Li J, Wang J, et al. Continuous NO upcycling into ammonia promoted by SO₂ in flue
444 gas: poison can be a gift. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 12127-12134
- 445 51 Li Q Y, Liu B, Ao Z m. Photocatalytic degradation of typical VOCs on sulfur-doped porous
446 graphene (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 976-985 [李倩菀, 刘彪, 敖志敏. 掺硫多孔
447 石墨烯对典型 VOCs 的光催化性能. 科学通报, 2022, 67: 976-985]
- 448 52 Huang J H, Tao H C, Chen Z L, et al. Advances in photocatalytic removal of NO_x and VOCs
449 from flue gas (in Chinese). *Energy Environ Prot*, 2024, 38: 144-154 [黄江华, 陶亨聪, 陈增
450 良, 等. 光催化去除烟气 NO_x 和 VOCs 的研究进展. 能源环境保护, 2024, 38: 144-154]
- 451

Summary for “氮氧化物光催化还原选择性调控新方法”

Strategies for Selectivity Regulation in Photocatalytic Reduction of Nitrogen Oxides

Huimin Dan, Xin Li, Jieyuan Li*, Fan Dong*

Research Center for Carbon-Neutral Environmental & Energy Technology, Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;

**Corresponding authors: dongfan@uestc.edu.cn, jieyli@uestc.edu.cn*

The photocatalytic reduction of NO_x represents a compelling dual-purpose strategy that addresses both environmental remediation and sustainable NH_3 synthesis. Given the acute toxicity of NO_x and the high energy demand of the Haber-Bosch process, the development of efficient, low-energy photocatalytic pathways for NO_x -to- NH_3 conversion has garnered increasing attention. However, the intrinsic complexity of the multi-electron transfer processes, the competing reaction pathways, and the facile recombination of charge carriers collectively hinder the achievement of high selectivity and conversion efficiency. These challenges necessitate the rational design of photocatalysts with engineered active sites and well-coupled redox functionalities.

This review provides a comprehensive overview of recent advances in selectivity-oriented photocatalytic NO_x conversion, with a particular emphasis on enhancing NH_3 yield. Two primary regulatory strategies are critically examined: (1) the rational construction of active sites and (2) the synergistic coupling of oxidation and reduction half-reactions. In the first aspect, the role of transition metal-based catalytic centers is discussed in the context of their electronic configurations, coordination geometries, and interaction with NO_x intermediates. Emphasis is placed on defect engineering strategies, including the introduction of OV, formation of dual-active sites, and dynamic restructuring under reaction conditions. These structural modifications are shown to facilitate directional charge separation, suppress recombination, and selectively drive the reduction of NO_x to NH_3 over undesired byproducts such as N_2 , NO_2^- , or NO_3^- . Furthermore, spatially and functionally separated dual-site systems are surveyed, wherein oxidative and reductive reactions are confined to distinct microenvironments to promote unidirectional charge migration. Representative examples include Ba single-atom sites that facilitate aldehyde oxidation and Ti^{3+} -rich regions that promote NO_3^- reduction. Such architectural designs exhibit enhanced NH_3 selectivity and quantum efficiency under visible light

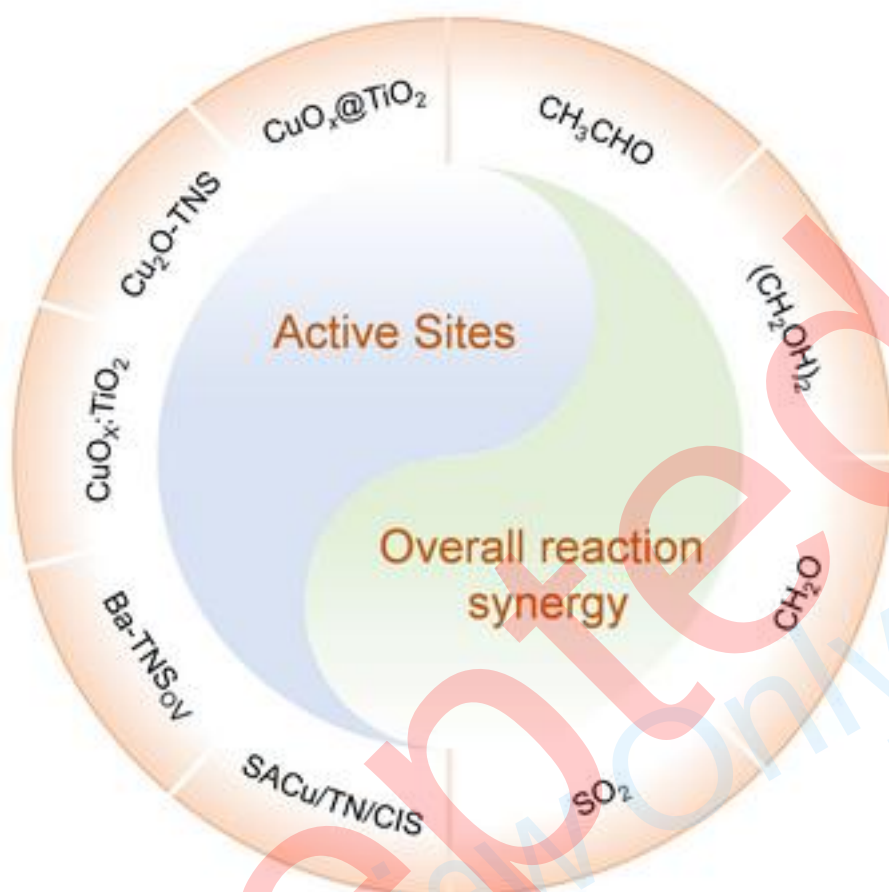
irradiation.

In the second aspect, the review highlights the regulatory influence of oxidation half-reactions on the overall redox balance and selectivity of NO_x reduction. The employment of various hole scavengers, such as alcohols, aldehydes, and sulfur-containing compounds, not only accelerates photogenerated hole consumption but also mediates the generation of reactive species that interact with NO_x -derived intermediates. These oxidation-induced effects shift the competition between NH_3 and N_2 formation, offering a new dimension of selectivity control.

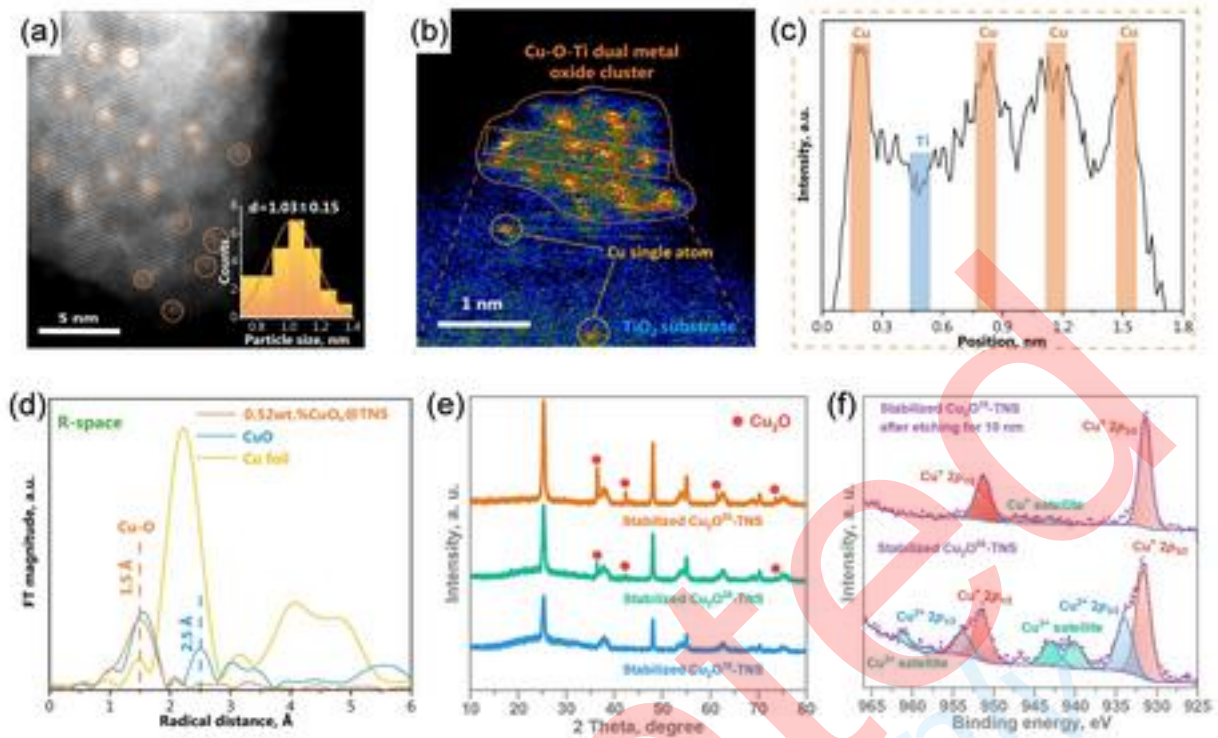
Beyond material design, this review also outlines future research directions in the selective photocatalytic conversion of NO_x . These include expanding the spectral absorption range via band structure engineering and plasmonic coupling, improving catalyst robustness under realistic atmospheric conditions, integrating photocatalytic modules into scalable flow systems, and leveraging data-driven methodologies to guide catalyst discovery and reaction optimization. Equally important is the implementation of advanced in situ and operando spectroscopies to elucidate dynamic changes in active site structure and electronic states under working conditions.

Collectively, this review provides an in-depth framework for understanding and regulating product selectivity in photocatalytic NO_x conversion systems. By dissecting both mechanistic and materials-level design principles, it offers valuable guidance for the development of next-generation photocatalysts that enable clean nitrogen chemistry, mitigate NO_x emissions, and contribute to carbon-neutral ammonia production.

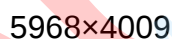
Keywords: Photocatalysis; Nitrogen oxides; Selectivity regulation; Active sites; Redox synergy

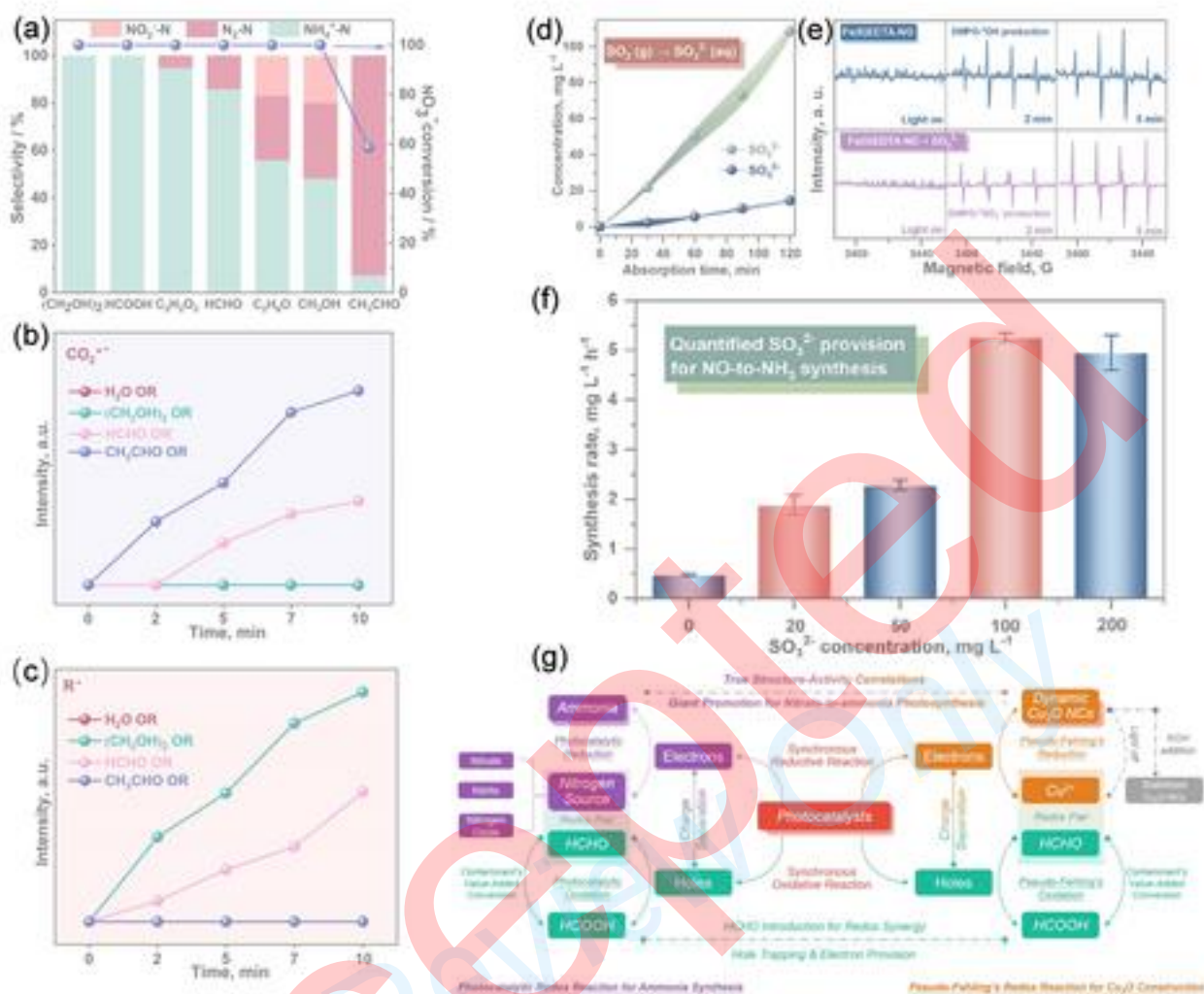


4410×3562



5314×3562





4612×3971