

太阳燃料:新一代绿色能源

施晶莹,李灿*

中国科学院大连化学物理研究所,催化基础国家重点实验室,洁净能源国家实验室(筹),大连 116023

摘要 综述了燃料发展的历史、太阳燃料的发展起源及光解水制氢、CO₂光还原制化学品的科学研究总体进展情况与发展趋势,并结合我国人工合成太阳燃料科学研究概况,提出了发展新型高效光催化材料的合成方法学等发展建议。

关键词 太阳燃料;太阳能;光合作用;人工合成

燃料是人类社会赖以生存的基础和经济发展的动力。远古时期,人类通过钻木取火告别了“茹毛饮血”的生活,开始以柴薪为主要能源的时代。18世纪,第一次工业革命爆发,蒸汽机的发明使机械力大规模代替人力,低热值的木材已经满足不了巨大的能源需求,煤炭以其高热值、分布广的优点成为全球第一大能源,人类进入以煤炭为主要能源的时代。19世纪70年代以来,电动机、发电机、内燃机、电报机等新技术和新设备的发明引领世界跨入“电气时代”,催生汽车、电力、化学、通信等新兴行业并迅速发展,石油以其更高热值、更低污染、易于运输的特点成为能源的“新宠”,并在20世纪60年代取代煤炭成为全球第一能源。天然气早期是作为石油的副产品而开发利用的,但因其具有更高热效率、使用方便且环境污染较小,天然气的使用日益广泛,在世界一次能源中的比重稳步上升。

煤、石油和天然气是一种烃或烃的衍生物的混合物,是由死去的有机物和植物在地下分解而形成的,所以这三者又被统称为化石燃料或者矿石燃料,是不可再生能源。化石资源的开采和利用,促进了社会生产力的大幅提高,加速了经济的发展,使人类社会的面貌发生根本的变化。

第二次工业革命以来,特别是世界第二次大战以后,世界能源消耗呈爆炸性增长。整个20世纪,能源年消耗量从20亿t标准煤猛增至100亿t,翻了5番,现在仍旧以平均每年约2.5%的速度增长。化石燃料燃烧排放出巨量的CO₂和SO₂,引发的气候变暖、两极冰川融化、大面积酸雨、雾霾等一系列全球气候危机日益凸显。特别是20世纪70年代以来爆发了3次石油危机,使原油价格在40年间陡然上涨了40余倍,结束了以廉价石油推动世界经济腾飞的局面,给严重依赖化石燃料的世界经济敲响了

收稿日期:2020-09-15;修回日期:2020-09-25.

基金项目:国家自然科学基金项目(22072152, 21761142018);科技部重点研发计划项目(2017YFA0204804);中国科学院先导专项(XDB17030200)

作者简介:施晶莹,研究员,研究方向为太阳能光电催化转化,电子信箱:jingyingshi@dicp.ac.cn;李灿(通信作者),研究员,中国科学院院士,研究方向为催化化学,电子信箱:canli@dicp.ac.cn

引用格式:施晶莹,李灿. 太阳燃料:新一代绿色能源[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 39-48; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.005

警钟;同时,由于化石资源争夺引起的局部战争也给世界的和平发展引入了不安的动荡因素。为此,世界经济合作与发展组织在巴黎设立了政府间能源机构——国际能源署(IEA),目的是促进全球制定合理的能源政策,建立一个稳定的国际石油市场信息系统,改进全球的能源供需结构和协调成员国的环境和能源政策。国际能源署在《世界能源展望2006》中大力倡导要节能,发展可再生能源,保护生态环境,构建生态文明社会;《世界能源展望2016》显示,未来几十年全球能源结构面临转型,可再生能源和天然气将逐渐成为未来主要能源,以满足未来能源需求的增长,天然气、风能和太阳能将逐渐取代煤炭成为能源主力。中国在2006年颁布《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中明确指出,清洁能源低成本规模化开发利用是未来15年的重点研究领域和优先主题。2012年,中共十八大提出生态文明建设,倡导“绿水青山就是金山银山”,把生态文明建设与经济、政治、文化和社会建设并列列为五大建设,提到了一个前所未有的高度。因此,发展清洁可再生能源已刻不容缓,成为全社会的广泛共识。

1 太阳和太阳燃料

太阳是位于太阳系中心的一个巨大的恒星天体,其体积和重量分别是地球的130万和33万倍。依赖其内部持续进行的氢核裂变反应,太阳表面产生高达 63.2 MW/m^2 的辐照度。当这束强烈的太阳光穿越1.5亿km的距离到达地球时,虽然辐照度极大地衰减为 1.359 kW/m^2 ,但仍然足以在刹那之间点亮地球。到达地面的混合白光中,紫外光(波长 $<400 \text{ nm}$)、可见光(波长 $400\sim 900 \text{ nm}$)和红外光(波长 $>900 \text{ nm}$)分别约占5%、45%和50%。太阳是地球上最大的可再生能源,同时也是其他可再生能源如水力、风能、潮汐能等的本质来源。太阳光作为能源,和当前普遍使用的化石能源相比,具有如下4个重要优点:(1)普遍。太阳光普照大地,没有地域的限制,无论陆地或海洋,无论高山或岛屿,处处皆有,可直接开发和利用,且无须开采和运输。

(2)无害。开发利用太阳能不会污染环境,它是最清洁的能源之一,在环境污染越来越严重的今天,这一点是极其宝贵的。(3)巨大。每年到达地球表面上的太阳辐射能约相当于130万亿t标准煤,其总量相当于人类所利用的能源的1万多倍,属现今世界上可以开发的最大能源。(4)长久。根据太阳产生的核能速率估算,氢的贮量足够维持上百亿年,这个巨大的天体至少还有50多亿年的寿命;而地球的寿命约为几十亿年,从这个意义上讲,可以说太阳的能量是用之不竭的。

但是太阳能能量密度低、不易收集、不稳定、随季节气候和天气昼夜变化而呈现间歇性质。因此,为了方便有效地使用太阳能,必须将其转化为高密度且随时可用的能源形式,例如电能、化学能等。太阳燃料就是利用太阳能合成的储存质子和电子的化合物,换句话说,就是把太阳能转化并储存成化学键能,实现光能到化学能的转化^[1-4]。在自然界中,绿色植物或藻类等微生物天生具有合成太阳燃料的本领,它们通过光合作用,在太阳光的照射下将水和 CO_2 转化生成葡萄糖等碳水化合物,同时释放 O_2 。自然光合固碳过程简单说来可以分为光反应和暗反应2个阶段(图1)^[4]。

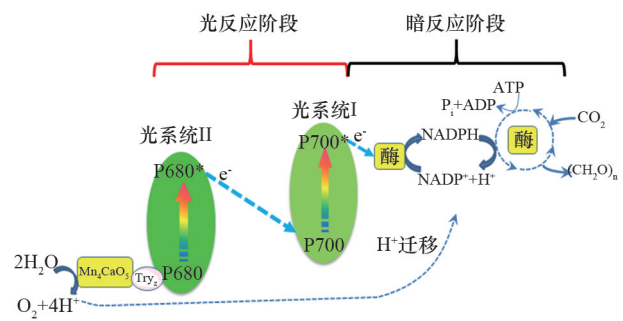
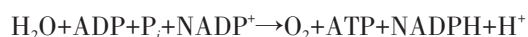


图1 光合固碳过程

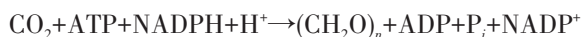
在光反应阶段,光驱动水分子氧化释放的电子通过类似于线粒体呼吸电子传递链那样的电子传递系统传递给烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADP^+),使它还原为还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADPH)。电子传递的另一结果是基质中质子被泵送到类囊体腔中,形成的跨膜质子梯度驱动三磷酸腺苷(ADP)磷酸化生成二磷酸腺苷(ATP)。反

应式为

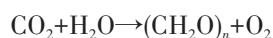


式中, P_i 为磷酸基团。

暗反应阶段是利用光反应生成 ATP 和 NADPH 进行碳的同化作用,使气体 CO_2 还原为糖。由于这个阶段基本上不直接依赖于光,而只是依赖于 ATP 和 NADPH 的提供,故称为暗反应阶段^[5]。反应式为



总反应式为



式中, $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 表示糖类。

通过植物的光合作用,每年大概有 10^{11} t 碳被转化成植物生物质,提供给地球上的高级生命形式^[3]。然而,由于叶绿素只能吸收太阳光谱中波长 640~660 nm 的红光部分和波长为 430~450 nm 的蓝紫光部分,使得植物光合作用的太阳能转换效率较低(~1%),如此低的能量转化效率无法为地球上的大城市、特别是人口集中的大都市提供必须能源^[5-6]。并且,光合作用机制非常复杂,迄今为止也没有完全弄清楚。

人工光合成与自然光合成具有相同的目标,就是利用太阳能驱动高能反应从而转化和储存能量。然而,和自然光合成过程不同的是,人工光合成太阳燃料并不需要以碳水化合物为终端产物。例如,只要能够分解水获得氢能,那么氢能就可以作为燃料通过直接燃烧或者通过燃料电池等装置对外发电,给人类提供能源。因此,光合作用只能为人类制备太阳燃料提供启发和灵感,而不是一个需要被复制的模型。在先贤“道法自然”的指引下,人们开辟了人工光合成太阳燃料的太阳能利用途径。历经长期的科学研究和努力,模拟自然光合作用的人工光合领域研究发展了2个重要的研究方向,即光催化水分解制氢和光催化还原 CO_2 制备 CO、甲烷、甲醇等含碳燃料。因此太阳燃料实际上包括 H_2 和含碳燃料。通过40多年的发展,这2部分研究工作都取得了相当大的进展,当然也有少部分人工光合研究致力于 N_2 的固定,但是由于转化率很低、进展偏慢,因此本文将主要聚焦讨论总结通过光催化分

解水和还原 CO_2 获取太阳燃料的研究进展以及相应的前沿太阳能转化利用技术。

2 太阳燃料的发展起源

全球约有 3/4 的面积覆盖着水,水是地球上最丰富的一种化合物。当人类开始意识到不可再生的化石能源总有一天会枯竭的时候,为了未来的可持续发展,人们开始思考这些丰富而常见的水是否有可能替代化石燃料作为未来的能源?提出以水作为燃料的想法最早出现于法国作家儒勒·凡尔纳,他在1874年出版的科幻小说——《神秘岛》^[7]中描述了一个奇怪的小岛,岛上没有树枝,生火做饭完全靠水,并指出未来的某一天,化石燃料将完全从地球上消失,使用的燃料只有一望无际的水。现代有机光化学之父、意大利科学家 Giacomo Luigi Ciamician 在1912年的第八届国际应用化学大会上,发表了题为《The Photochemistry of the Future》演讲^[8],他认为只要太阳依旧闪耀,人类的文明就不会因为煤的枯竭而停止,建立在黑色而紧张的煤基础上的文明将会被建立在安静的太阳能基础上的文明所取代,高瞻远瞩地提出了人类社会未来面临的燃料和能源问题。这2位巨匠,一位是作家,另一位是科学家,都预测了未来可以从太阳光和水获取太阳燃料—— H_2 这一未来能源。

光解水具有里程碑意义的报道来自于日本科学家 Fujishima 和 Honda 于1972年在《Nature》上光助电解水的报道,该研究开创了利用太阳能光催化分解水制氢研究的先河^[9]。彼时正逢全球石油危机,这一报道无疑引起了正在寻找石油替代能源的人们非常大的科学研究兴趣。其光解水反应在包含氧化钛光电极和铂对电极以及电解液的光电解池中进行(图2^[9]),基本原理和过程为:当氧化钛单晶受光激发后产生电子和空穴对($e^- - h^+$),随后在氧化钛电极表面空穴氧化水生成 O_2 和质子($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$),电子通过外电路转移到铂电极表面进行质子还原放氢过程($2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$),因此总反应就是水在光子的照射下发生了分解,释放 O_2 和 H_2 ($2\text{H}_2\text{O}$

$\rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$)。这一发现也进一步展示在紫外激发的半导体(单晶 TiO_2)光电极/电解液界面发生了电子转移过程。

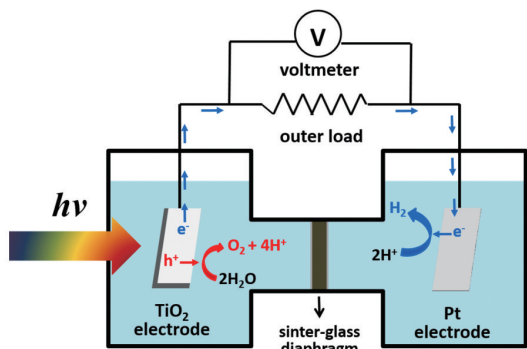


图2 TiO_2 电极与铂黑电极连接的电化电池

以上光解水又常常被称为 Fujishima-Honda 效应。由于这一方法有望在温和条件下,利用丰富的太阳能实现水的分解以提供洁净氢能,引起光化学家和光电化学家的广泛兴趣。

作为一种新能源,氢能具有诸多优越性:(1) 燃烧热值高,每千克氢燃烧后的热量,约为汽油的3倍,酒精的3.9倍,焦炭的4.5倍。(2) 水是氢燃烧的唯一产物,因此能源使用过程中不排放污染物。(3) 资源丰富,水是氢的大“仓库”,如把海水中的氢全部提取出来,将是地球上所有化石燃料热量的9000倍。(4) 使用氢燃料电池发电的效益高过诸多内燃机。氢经济(hydrogen economic)是能源以氢为媒介(储存、运输和转化)的一种未来的经济结构设想,于20世纪70年代中叶被提出来。中国在20世纪70和80年代曾有许多研究所和大学进行过光解水制氢的研究,后来因短期内进展不大而陆续停止。最近10多年来,日本科学家相继发现一些含有Ti、Nb、Ta、Ga的氧化物和氮氧化物表现出良好的光催化产氢性能,特别是由于世界能源和环境问题,太阳能光催化制氢的研究再一次成为各国科学家关注的热点^[10]。

另一方面,大量使用化石能源造成温室气体 CO_2 的过度排放。人类刚开始出现的时候 CO_2 的浓度是 180×10^{-6} ,截至2015年 CO_2 的浓度已上升到 410×10^{-6} ,由此导致大气成分的急剧改变给地球带

来了严重的气候变化和环境问题。过去200年间全球气温持续升高,海平面提高,已经开始威胁到一些海岛国家人民的生存。造成这些问题的根本原因在于人类社会所需能源过度依赖化石资源。目前世界范围内能源仍然以煤、石油和天然气等化石燃料为主,其中煤炭占58.4%,石油占21.2%,天然气占20.4%。对于中国来说,能源结构中煤炭资源比例远高于世界平均值,而煤炭资源利用过程中对于环境造成的影响更大。目前全世界每年向大气排放 CO_2 约400亿t,以及大量氮氧化物、未燃烧完全的固体小颗粒等各种污染物,大气、水资源等环境污染因素导致地球自然的生态系统失衡,从而引起海啸、厄尔尼诺等极冷极热的极端天气。另外,化石资源的日益耗竭,一方面导致能源危机,另一方面时常引发人类局部战争。人类的生产生活行为使地球的生态环境遭受严重破坏,越来越不适宜人类生存,直接威胁着人类社会的可持续发展。

在光解水的现象被发现之后,日本科学家 Inoue 等于1979年首先报道了几种半导体材料如 WO_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 GaP 和 SiC ,在氙灯或汞灯照射下活化后,可在水溶液中进行光催化还原 CO_2 的反应,产生甲醛、甲醇、甲酸和少量的甲烷^[11]。随后, Halmann 等用不同的半导体光催化材料研究了 CO_2 光还原的机理和效率^[12-13]。另外,乙醇、乙烷这样的 C_2 甚至是 C_3 化合物也可以通过光催化还原 CO_2 来获得得到^[14]。容易注意到,这些含碳燃料特别诸如甲醇、甲酸这种液体燃料,同分解水产生的氢燃料相比,具有易于储存、运输和使用的优点,同时与当前以石油为主的液态能源供给结构(例如加油站等设施)兼容性好(如果是 H_2 为能源,需要设置与之不同的加氢站),这种“变废为宝”的研究引起了科学家们的广泛兴趣,同时也被当成是模拟光合作用实现碳循环的人工光合过程。

3 人工合成太阳燃料的研究进展

3.1 光解水制氢研究进展

根据催化剂的存在形态,人工合成太阳燃料可

分为均相催化和多相催化反应体系。光化学催化制氢包括半导体光化学转化和分子模拟酶光化学转化等途径。在过去的几十年里,半导体和分子酶人工光合成2个领域都取得了重要的研究进展,促进了整个催化材料领域的发展,并由此开发了太阳能光-化学转化的相关技术。

3.1.1 基于悬浮体系的半导体材料光催化多相分解水技术及其研究进展

将半导体光催化粉末材料与水溶液混合构成悬浮体系,利用半导体材料吸光之后产生的光生电

子和光生空穴迁移到催化剂表面分别参与驱动质子还原和水氧化半反应,从而导致水的全分解产氢过程(图3)。

该技术无需借助昂贵的设备和仪器,技术成本主要来源于催化剂及其制备过程,然而由于获得的是 H_2 和 O_2 的混合气体,如要获取纯净 H_2 ,则需进行气体分离,这会带来另外的成本核算。此外,由于产生具有高度爆炸危险的混合氢氧气体,因此该技术的缺陷也是显而易见的,需要采取有效办法消除生产过程的安全隐患。

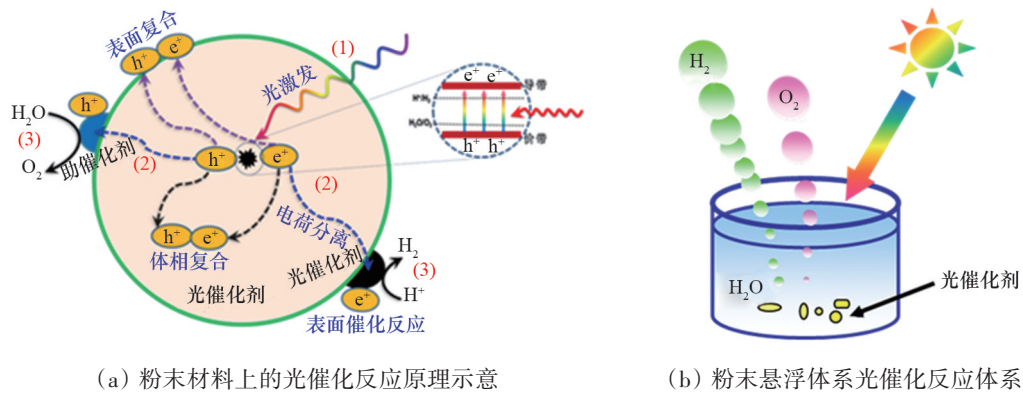


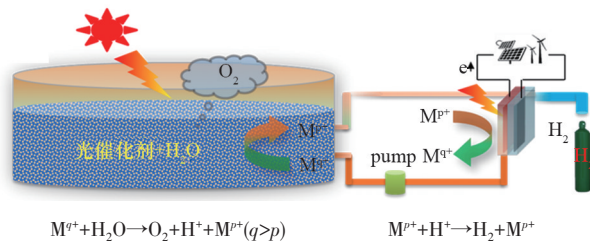
图3 粉末光催化剂与水溶液混合构成悬浮体系的光催化反应

就半导体基光催化分解水制氢而言,1972年, TiO_2 光电极在紫外光照下光催化分解水的量子效率仅为0.1%左右,经过不断地研究探索,2003年报道的紫外光激发下La掺杂 $NaTaO_3$ 光催化剂分解水的量子效率达到56%^[15]。2008年,东京大学Domen报道的单一光催化剂体系 $Rh_{2-x}Cr_xO_3/GaN:ZnO$ 可见光分解水制氢量子效率最高纪录已提高至5.9%^[16],通过Z-Scheme双光催化剂体系($Pt-ZrO_2/TaON, Pt/WO_3$)的可见光分解水制氢量子效率达到了6.3%^[17],中国科学院大连化学物理研究所李灿等通过构建 $MgTa_2O_6-xN_y$ 和 $TaON$ 之间的异质结结构,大幅度提升了二者之间的电荷传递效率,以该催化剂作为产氢光催化剂,与产氧光催化剂 WO_3 耦合,其Z机制分解水的效率得到了有效促进,可见光下分解水的表观量子效率提升至6.8%,为目前文献报道的Z机制分解水体系的最高效率^[18],但该效率离实际应用所要求的太阳光能量转化效率超过10%

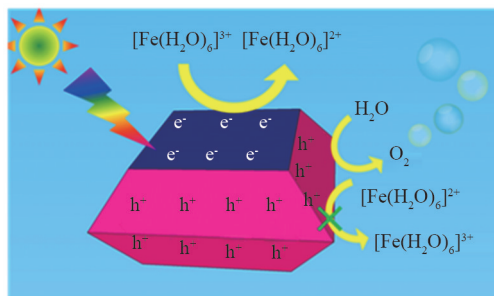
的目标仍有一定差距。此外,该团队还提出具有原创性的“相结”“双助催化剂”等概念构建了一系列高效的光催化剂,例如以双助催化剂理论构建的三元光催化剂(吸光材料、氧化助催化剂和还原助催化剂) $Pt/PdS/CdS$ 在以硫化物为牺牲试剂的体系里,创造了高达93%的最高产氢量子效率^[19]。

基于这种简单的光催化技术,在近几年来,研究人员初步探索了其规模化应用的可能性。2016年,日本科学家Domen研究组^[20]报道将 $SrTiO_3$ 等粉末光催化剂固定于玻璃等透明材料中,通过构建固体Z机制系,获得了约1.1%的太阳能到氢能转化效率(solar-to-hydrogen, STH);2020年,李灿团队将 $BiVO_4$ 等光催化剂固定于基板上,提出“氢农场”策略(图4),将STH提高到1.8%^[21]。这些研究结果虽然距离规模化应用要求的效率(10%)还有较大的差距,但是同以往绝大多数半导体光催化剂相比而言,已经有了数量级的飞跃,而且光催化剂从悬

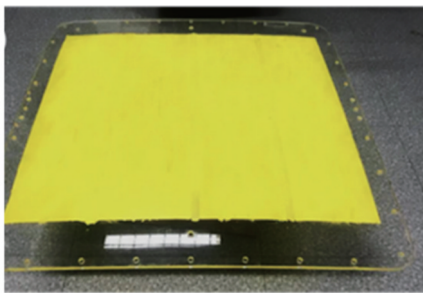
浮状态到固定状态,展现了可工业化应用的雏形。



(a) “氢农场”策略,左侧为光催化部分,右侧为电催化部分



(b) 光催化剂的工作原理示意



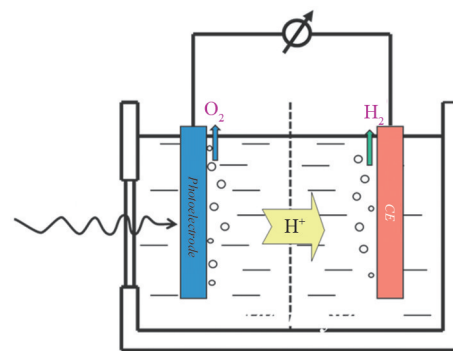
(c) 固定在基板上的钒酸铈光催化材料

图4 光催化剂固定于基板上的“氢农场”策略

3.1.2 基于光电解池的光电催化多相分解水技术及其研究进展

将半导体光催化材料固定到导电基底上制成光电极(其中n型导电的半导体材料用于构建光阳极,p型导电的半导体材料用于构建光阴极,2个电极中至少有一个是光电极即可满足构成光电解池的基本条件),与对电极(可以是常规电催化电极,也可以是另一光电极)和电解质一起构成光电解池(图5)。与上述粉末悬浮体系光催化技术相比,该技术在当前阶段成本要高一些,首先需要对电极材料且需构建电解池,其次必须有导电衬底材料用于负载光催化剂。但是该技术具有明显的规模化使

用优势:一是催化剂固载化,便于回收再利用;二是产生的 H_2 和 O_2 分别从阴极槽和阳极槽析出,两者自然分离,因此无需后续的气体净化步骤,可以和传统电解水一样,一步获得纯净 H_2 ,而且不会产生爆炸危险,生产的安全性好。基于这些优势,美国能源局的太阳能应用团队曾经对上述2种技术进行详细地分析预测,认为只要能够把光电极的成本降下来,则该技术路线将具有更好的规模化应用前景^[22]。



CE: 对电极(counter electrode)

图5 基于光电解池的光电催化分解水

光电催化分解水1972年被报道以来,在最近10多年来获得较快进展^[23],特别是在光阳极上的水氧化研究这一分解水的决速步骤方面。光阳极的构建最常使用的吸光材料有 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $BiVO_4$ 、 WO_3 、Si和 Ta_3N_5 等^[23-29]。个别材料如 Ta_3N_5 已经获得接近理论极限的光电流^[28],由李灿团队创建。然而,到目前为止,以这些材料为单一吸光成分构建的光阳极体系,其太阳能水氧化的最大能量转化效率仍然不足4%,而且还需要外加偏压辅助。

相关预测研究表明,对于带隙为1.7~2.2 eV的半导体光催化材料,其热力学能量转化极限为29%~34%,在考虑能量损失如动力学过电位需求的情况下,其能获得的最大STH仍可高达10%~15%^[30]。而目前所取得的效率距离这些预测效率甚远,可见其仍具有很大的研究潜力。另外,如果使用具有互补吸光性质的双吸收材料,例如其中一个带隙为1.6~2.0 eV,另一个带隙为0.8~1.4 eV,匹配最佳的导带和价带位置,热力学极限能量转化效

率可高达41%,考虑能量损失后,合理的极限效率也大于25%^[30]。当前双光电极体系(即阳极和阴极都是光电极)用于光到化学能的转化已经被开发出来,并有望构建廉价高效的太阳能-化学能转化体系^[31-32]。例如,李灿团队构建双硅光电极电解池在太阳光照射下驱动醌/溴液流电池系统中放电物种(redox couple)的再生,将太阳能高效转化为化学能,并进一步通过液流电池体系实现对外放电,从而构建光→化学→电能三者转化一体化模型装置,获得当时此类体系报道的最高整体能量转换效率3.2%,为太阳能到化学能的转化开辟了新的有效途径^[31]。李灿团队又成功开发了一种以非晶硅为光阳极,以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和9,10-蒽醌-2,7-二硫酸钠/1,8-二羟基-9,10-蒽醌-2,7-二硫酸钠(AQDS/AQDSH₂)为氧化还原电对的一体式太阳能充电液流电池体系,经过优化,该体系的总体太阳能-化学能-电能转化效率达到了4.9%的最高水平,并且实现了创纪录的70%光电极利用效率^[32]。另外,李灿团队还成功构建 BiVO_4 -pTTh(聚三噻吩)光助生物质燃料电池和 TiO_2 -pTTh无燃料电池,同时将太阳能和生物质能转化为可利用的电能,该器件为单池无隔膜器件,且不包含贵金属,为利用可再生能源进行廉价高效生产电力提供新的途径和方法^[33-34]。利用光电催化的基本原理,灵活构建出各种有效的太阳能转化利用方式。

3.1.3 基于有机络合物分子材料的均相光催化分解水体系

同多相光催化体系相比,均相光催化体系从原理和组成上更加直接地模拟自然光合过程,采用类似于自然光合过程的光系统I和光系统II的均相捕光分子材料(如量子点敏化材料),并分别组装氢化酶和水氧酶的分子催化剂,构成均相催化剂体系,是另一种太阳能光化学转化制氢方法。该领域研究也十分活跃,均相和多相光催化的研究涉及许多共同的科学问题,可资相互借鉴。目前利用分子模拟酶催化剂光催化分解水主要集中在3个研究体系,分别为水还原产氢体系、水氧化放氧体系、水还原产氢和水氧化放氧耦合体系。水还原产氢分子模拟酶体系的研究以往主要集中在铁氢酶和镍

铁氢酶模型配合物、钴胍配合物、非贵金属多齿亚胺配合物以及多齿吡啶配合物作为催化剂的光致产氢体系。近年来研究发现,将半导体吸光材料与分子模拟酶相结合进行光催化产氢与产氧,可以提高人工模拟光合作用体系的光利用率及光稳定性,为开发高效、廉价、稳定的人工光合成体系提供了一条新思路。

目前光催化水氧化体系的发展明显滞后于水还原反应体系,无法从根本上满足工业化光电化学池的要求,是制约构建分子模拟酶高效人工光合体系的瓶颈所在,开发稳定、高效、廉价的水氧化产氧体系是未来分子光催化剂重要的发展方向。另外,文献报道的产氢和放氧分子催化剂目前仍然局限于在牺牲剂存在下研究光催化还原或氧化水半反应,构建水氧化放氧和水还原产氢耦合的完全光催化分解水的成功例子为数不多。因此,将水氧化和水还原分子模拟酶体系进行有效耦合,构建高效的完全光催化分解水制氢人工光合成体系,成为这一领域科学家的努力方向。无论是基于半导体还是分子模拟酶,光催化剂的制氢效率距离工业应用均有一定距离,但在制氢的研究过程中,及早研究与 CO_2 耦合,将会使太阳能制氢研究更具有应用针对性,并会促进太阳能制氢向大规模方向发展;而耦合技术的研究也将对太阳能制氢催化体系提出新的要求,使催化体系的开发更加合理。李灿研究团队进一步利用自然光合作用酶(源于光系统II)和半导体纳米粒子光催化剂组装了首例人工-自然杂化体系^[35],成功实现了可见光下的完全分解水过程,为构建和发展“自然-人工”杂化的高效人工光合成体系奠定了基础。本期《科技导报》分别就均相产氢催化剂和均相产氧催化剂的设计及研制做了研究综述,并对一些多相和均相的杂化体系进行了总结,特别是在产氧研究方面,这里不做重复。

3.2 太阳能还原 CO_2 研究进展

前面谈及 CO_2 的还原反应,其产物成多样性,既有C1、C2等含碳燃料,还可能有副产物 H_2 的生成。正因为 CO_2 的还原转化可能生成的产物众多,导致其产物选择性较差,再加上 CO_2 作为自然界中稳定存在的非极性分子,其具有很高的反应惰性,

在目前所开发出来的光催化材料中,对于CO₂还原的太阳能转化效率都非常低(<0.1%),在很多研究报告中甚至都没有提及效率的问题。CO₂的光还原,需要水氧化分解提供其还原反应必须的质子和电子,因此从这个角度来说,要实现CO₂的太阳能转化,必须首先攻克水的氧化问题。而水的氧化问题本身就是一座科学的“圣杯”,极具挑战。

1992年联合国政府间谈判委员会就气候变化问题达成的公约,即《联合国气候变化框架公约》,是世界上第一个为全面控制CO₂等温室气体排放,以应对全球气候变暖给人类经济和社会带来不利影响的国际公约,也是国际社会在对付全球气候变化问题上进行国际合作的一个基本框架。所以,当前有效的CO₂的治理仍停留在政策层面上的控制减排。但应注意到,工业上通过热化学可以实现CO₂的加氢还原,通过催化剂的合理设计可以将CO₂选择性地转化为甲醇、甲酸,甚至烯烃等高附加值的化学品。只要H₂来源于可再生能源,那么这种转化CO₂的途径至少在目前看来是更有工业化应用前景的。

4 人工合成太阳燃料研究趋势

光解水的现象发现以来,太阳能光催化分解水作为一种获取洁净氢能的太阳能转化利用技术,以及“氢经济”逐渐为人们所认识。20世纪90年代以来,世界主要发达国家和相关国际组织都对氢能研发和实现向氢经济的转型进行了大量宏观战略研究,制定了长期研发计划,并投入巨资进行氢能相关技术研发。美国在1990年通过了氢能研究与发展、示范法案,启动了一系列氢能研究项目;2001年前后制定了多项氢能研究计划;2010年成立人工光合成联合研究中心(Joint Centre for Artificial Photosynthesis, JCAP),提出到2025年氢能将占整个能源市场8%~10%的发展目标。欧盟将氢能作为其优先研究和领域,制定了欧洲实现向氢经济过渡的近期(2000—2010年)、中期(2010—2020年)和长期(2020—2050年)3个阶段及其主要的研发和示范行动计划路线图,并提出了相关对策

建议。例如,瑞士Grätzel领衔的“NanoPEC”项目,联合欧洲7大研究机构,重点开展高效太阳能光电催化分解水制氢研究。日本人工光合成化学工艺技术研究组合(ARPCHEM)于2012年12月1日提出“清洁可持续化学工艺基础技术开发(革新性催化剂)”项目,集合日本5家企业、1家研究机构和6所大学的科研队伍展开联合攻关,预计10年内共提供约150亿日元作为项目研发资金,用于研究人工光合成化学的基础科学和技术开发。韩国2009年也成立了人工光合成研究中心(The Korea Center for Artificial Photosynthesis, KCAP),用于太阳能的转化与存储研究。此外,加拿大、英国、德国、法国、意大利、荷兰、西班牙等国也都制定了氢能研发计划。可见世界各发达国家的政府和科研部门都在加大力度,组织强有力的科研力量,加强人工光合成太阳燃料的过程研究。

中国从“七五”开始关注氢能的研发,确立氢能发展为国家优先能源的战略地位。特别是最近10多年来,科学技术部、自然科学基金委员会、国家发展和改革委员会等相关部门也高度重视太阳能光-化学转化利用研究,先后启动多个与光催化分解水制氢直接相关的研究计划和项目。

2018年,李灿团队采用了具有中国自主知识产权的新型电解水制氢催化剂,联合多家企业在中国启动了首个千吨级“液态太阳燃料合成”工业化示范工程,并于2020年1月试车成功,是全球范围内首个直接太阳燃料规模化合成的示范项目。它一方面探索中国西部地区丰富的太阳能等可再生能源的优化利用模式,将太阳能等可再生能源转化为液体燃料甲醇,提供了一条特高压输电之外的有效利用可再生能源的路径,为解决中国许多地区“弃光、弃风、弃水”问题提供了新的策略。另一方面,太阳燃料甲醇又是绿氢载体,有助于解决氢能储存和运输的安全难题。

5 太阳燃料发展建议

当前中国太阳燃料的基础和应用研究都具有良好的发展态势,未来前景广阔。然而,人工光合

成太阳燃料的研究仍然面临巨大挑战,许多关键科学问题还有待解决。(1) 要想在人工光合成太阳燃料方面取得实质性突破,必须组织具有较强的化学、物理和材料等多学科背景的研究队伍集中攻坚,发展新型高效的光催化材料的合成方法学及相关理论,深入理解光-化学转化过程的微观机制和催化反应动力学,构建具有高效吸光性能、强的光生电荷分离和传输能力以及快速界面反应动力学过程的光催化、光电催化集成人工光合成体系。(2) 通过模拟自然光合过程的研究,结合半导体材料等多相光催化剂和自然光合酶或者分子模拟酶类似物等均相催化剂各自的优势,构建多相、均相杂化型催化材料,发展高活性兼具高稳定性的太阳能制氢以及制氢与 CO_2 耦合的催化体系。(3) 开发具有中国自主知识产权的核心技术,助推中国在此领域占据国际领先地位。

参考文献(References)

- [1] Lewis N S. Toward cost-effective solar energy use[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 798-801.
- [2] Fenwick A Q, Gregoire J M, Luca O R. Electrocatalytic reduction of nitrogen and carbon dioxide to chemical fuels: Challenges and opportunities for a solar fuel device [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 152: 47-57.
- [3] Brennaman M K, Dillon R J, Alibabaei L, et al. Finding the way to solar fuels with dye-sensitized photoelectrosynthesis cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(40): 13085-13102.
- [4] 李灿. 太阳能转化科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [5] 王希成. 生物化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.
- [6] Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement[J]. *Science*, 2011, 332: 805-809.
- [7] Jules V. The mysterious island[M]. Paris: Pierre-Jules Hetzel Publisher, 1874.
- [8] Giacomo C. The photochemistry of the future[J]. *Science*, 1912, 36(926): 385-394.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [10] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [11] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon-dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. *Nature*, 1979, 277(5698): 637-638.
- [12] Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide on p-type gallium-phosphide in liquid junction solar-cells[J]. *Nature*, 1978, 275(5676): 115-116.
- [13] Halmann M, Katzir V, Borgarello E, et al. Photoassisted carbon-dioxide reduction on aqueous suspensions of titanium-dioxide[J]. *Solar Energy Material*, 1984, 10(1): 85-91.
- [14] Subrahmanyam M, Kaneco S, Alonso-Vante N, et al. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C-1-C-3 selectivity [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 1999, 23(2/3): 169-174.
- [15] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum doped NaTaO_3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2003, 125(10): 3082-3089.
- [16] Maeda K, Teramura K, Domen K. Effect of post-calcination on photocatalytic activity of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ solid solution for overall water splitting under visible light[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 254(2): 198-204.
- [17] Maeda K, Higashi M, Lu D L, et al. Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2010, 132(16): 5858-5868.
- [18] Chen S S, Qi Y, Hisatomi T, et al. Efficient visible-light-driven Z-scheme overall water splitting using a $\text{MgTa}_2\text{O}_6\text{-xNy/TaON}$ heterostructure photocatalyst for H_2 evolution[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(29): 8498-8501.
- [19] Yan H, Yang J, Ma G, et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 266(2): 165-168.
- [20] Wang, Q, Hisatomi T, Jia Q X, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1% [J]. *Nature materials*, 2016, 15(6): 611-615.

- [21] Zhao Y, Ding C, Zhu J, et al. A hydrogen farm strategy for scalable solar hydrogen production with particulate photocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(24): 9653–9658.
- [22] Pinaud B A, Benck J D, Seitz L C, et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 1983–2001.
- [23] Ding C M, Shi J Y, Wang Z L, et al. Photoelectrocatalytic water splitting: Significance of cocatalysts, electrolyte, and interfaces[J]. *ACS catalysis*, 2017, 7(1): 675–688.
- [24] Zhang D D, Shi J Y, Zi W, et al. Recent advances in photoelectrochemical applications of silicon materials for solar-to-chemicals conversion[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(22): 4324–4341.
- [25] Li D, Shi J Y, Li C. Transition-metal-based electrocatalysts as cocatalysts for photoelectrochemical water splitting: a mini review[J]. *Small*, 2018, 14(23): 1704179.
- [26] Kim J H, Lee J S. Elaborately modified BiVO₄ photoanodes for solar water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(20), 1806938.
- [27] Liu G J, Shi J Y, Zhang F X, et al. A tantalum nitride photoanode modified with a hole-storage layer for highly stable solar water splitting[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(28): 7295–7299.
- [28] Liu G J, Ye S, Yan P L, et al. Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4), 1327–1334.
- [29] Liu G J, Fu P, Zhou L Y, et al. Efficient hole extraction from hole-storage-layer-stabilized tantalum nitride photoanode for solar water splitting[J]. *Chemistry*, 2015, 21(27): 9624–9628.
- [30] Montoya J H, Seitz L C, Chakhranont P, et al. Materials for solar fuels and chemicals[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1): 70–81.
- [31] Liao S C, Zong X, Seger B, et al. Integrating a dual-silicon photoelectrochemical cell into a redox flow battery for unassisted photocharging[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11474.
- [32] Liu M Y, Du M Y, Long G F, et al. Iron/Quinone-based all-in-one solar rechargeable flow cell for highly efficient solar energy conversion and storage[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 104907.
- [33] Zhang B Q, Fan W J, Yao T T, et al. Design and fabrication of a dual-photoelectrode fuel cell towards cost-effective electricity production from biomass[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(1): 99–105.
- [34] Zhang B Q, He L H, Yao T T, et al. Simultaneous photoelectrocatalytic water oxidation and oxygen reduction for solar electricity production in alkaline solution[J]. *ChemSusChem* 2019, 12(5): 1026–1032.
- [35] Wang W Y, Chen J, Li C, et al. Achieving solar overall water splitting with hybrid photosystems of photosystem II and artificial photocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(8): 4647.

Solar fuels: New generation of green energy

SHI Jingying, LI Can*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China

Abstract Human being cannot live without fuel. However, to get clean and renewable fuel is a big challenge to the sustainability of human society. Artificial photosynthesis affords a method to obtain renewable fuels. Herein we trace the history of fuel and solar fuels, present a brief overview on solar water splitting for hydrogen production and CO₂ photo-reduction for chemicals synthesis. Some proposals related to energy policy are discussed in the end of the paper.

Keywords solar fuel; solar energy; photosynthesis; artificial synthesis ●



(责任编辑 王志敏)