

太阳能光催化分解水研究进展

李仁贵, 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 以太阳能光-化学转化中最为重要的反应-光催化分解水为核心, 从光催化分解水的原理、半导体捕光材料、光生电荷分离策略、双助催化剂、Z机制分解水体系以及太阳能分解水制氢途径等方面, 介绍了光催化分解水制氢的最新研究进展, 并展望了其未来的发展趋势。

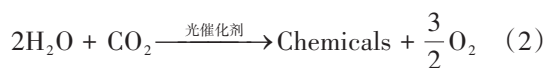
关键词 太阳能制氢; 光催化分解水; 助催化剂; 光生电荷分离

能源和环境问题是影响当今世界经济可持续发展和社会稳定的重要战略问题。目前, 世界范围内能源供给仍然以煤、石油和天然气等化石资源为主, 但是化石能源不可再生, 其大规模的开发利用, 消耗着地球亿万年积存的宝贵资源。同时, 化石能源的过度利用, 引起气候变化、生态破坏等环境问题, 直接威胁着人类社会的可持续发展。因此, 开发利用清洁可再生能源以取代化石燃料是彻底解决能源和环境问题的重要途径, 也是人类生存和可持续发展的必经之道。太阳能是清洁可靠的巨大能源宝库, 中国陆地面积每年接收的太阳辐射总量相当于 2.4×10^4 亿 t 标准煤, 太阳能资源丰富。太阳能的开发利用对中国的国家安全、生态文明社会建设和经济社会可持续发展具有重要的战略意义。

将太阳能转化为化学能制取太阳燃料的过程,

被称为“人工光合作用”(artificial photosynthesis), 是科学家们长期以来的梦想, 也是近年来全世界关注的热点。利用太阳能光催化转化水和 CO_2 合成太阳燃料(高附加值化学品、氢气等), 以逐步满足人类对能源的需求, 有望改变世界的能源结构。太阳燃料生产不仅是储存能量的过程, 而且是减少 CO_2 排放的过程, 可谓一举两得。人工光合作用过程, 是模仿自然光合作用的重要举措。

人工光合作用包括以下 2 个基本化学反应:



反应(2)也可分解为 2 个过程, 首先利用光催化剂实现分解水制氢, 再利用 H_2 与 CO_2 加成生成化学品, 而传统的热催化 CO_2 加氢研究在技术上已趋

收稿日期: 2020-09-10; 修回日期: 2020-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21633010, 21673230); 中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDY-SSW-JSC023); 中国科学院大连化学物理研究所创新基金项目(DICP I202031)

作者简介: 李仁贵, 研究员, 研究方向为太阳能光催化, 电子信箱: rqli@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: 李仁贵, 李灿. 太阳能光催化分解水研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 49-61; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.006

于成熟,因此,人工光合成的关键就是如何实现光催化分解水高效制氢。氢分子能量密度高,与 O_2 反应燃烧生成水,放出热量,不产生污染物,是理想的能源载体;氢能可与现有的能源系统匹配和兼容,能方便、高效地转换成电能或热能;氢还可作为大宗化学品广泛应用于化工过程,利用氢可实现 CO_2 的转化以及与现有化石资源转化过程耦合等。工业上制氢的主要途径是以化石资源为基础的水煤气催化重整反应,俗称煤气化(例如, $C+2H_2O \rightarrow 2H_2+CO_2$),这种制氢方法生产1 t H_2 的同时,消耗3 t煤并生成11 t CO_2 ,可见制氢的过程本身是高碳排放的过程。显然,由化石资源制氢是不可持续的发展战略。如果能够实现利用太阳能光催化分解水制氢,将从根本上解决基于氢能的可持续能源发展问题。

1 半导体光催化剂上分解水的基本原理

基于半导体催化剂的光催化分解水现象,是20世纪70年代由日本科学家Fujishima和Honda在 TiO_2 作为光阳极的光电催化分解水研究中观察到的^[1]。通过对 TiO_2 电极进行光照实验,发现电解水的电流得到了明显提升,初步揭示了利用太阳能光催化分解水制氢的可行性。光催化分解水有均相光催化和多相光催化之分,均相光催化体系多采用金属有机络合物作为光催化剂,而多相光催化体系一般用无机半导体材料作为光催化剂。

利用半导体光催化剂实现分解水的原理如图1^[2-3]所示。首先,当半导体光催化剂吸收光子能量大于其禁带宽度的光辐射时,半导体价带上的电子会受激发跃迁至导带(对于有机络合物光催化剂,则光生电子从最高占填轨道跃迁至最低空轨道),从而在导带聚集电子,在价带聚集空穴,即生成光生电子-空穴对;其次,光生电子-空穴对会发生分离并迁移至表面,和光生电荷向表面迁移竞争的是光生电子和空穴的复合过程;最后,能够成功迁移至半导体表面的电子和空穴分别被表面的助催化剂捕获并与表面吸附物种(电子供体和电子受体)

发生还原反应和氧化反应。半导体的氧化和还原能力取决于其价带与导带的相对位置,对于分解水反应而言,要求半导体的价带位置比水的氧化电位更低,半导体的导带位置比质子还原的电位更高。

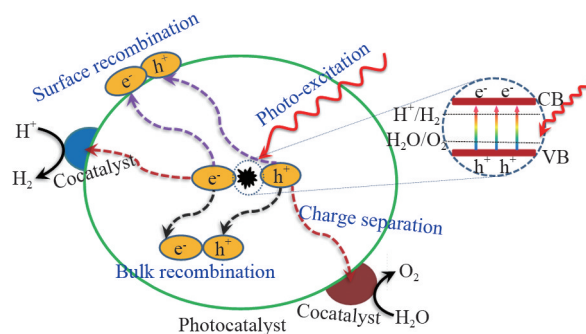


图1 半导体上光催化分解水的基本原理

2 太阳能利用效率定义

光催化剂体系的太阳能利用效率由捕光效率、光生电荷分离效率和表面催化反应效率决定:

$$\eta = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3 \quad (3)$$

式中, η_1 为半导体捕光效率, η_2 为光生电荷分离效率, η_3 为表面催化反应效率。

制约太阳能利用效率的3个因素(捕光效率、电荷分离效率和表面催化反应效率)彼此密切相关。例如,为了提高半导体光催化剂的吸光效率,可以通过能带结构调控的策略缩小半导体的禁带宽度;而禁带宽度变窄的同时,光催化剂导带和价带能够提供还原反应和氧化反应的热力学驱动力就会减小,势必会影响到表面催化反应效率。此外,在能带调控过程中引入的杂原子会增加表面和体相的缺陷态浓度,也会影响其光生电荷分离的性质。

表征光催化剂性能的指标包括量子效率(quantum efficiency, QE)和太阳能到氢能转化效率(solar-to-hydrogen efficiency, STH)。量子效率分内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)和表观量子效率(apparent quantum efficiency, AQE)。内量子效率是参与反应的光子数与被催化剂吸收的光子数之比;表观量子效率是指参与反应的光子数与总入射光子数之比。在光催化研究中,由于光散射等因素,使得催化剂吸收的光子数难以测定

(即难以计算出内量子效率),通常采用测定入射光子数的方法计算特定波长下的表观量子效率。表观量子效率的计算公式为

$$\begin{aligned} AQE &= \frac{\text{反应物消耗的光子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \times \text{反应生成的H}_2\text{分子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\% \\ &= \frac{4 \times \text{反应生成的O}_2\text{分子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\% \quad (4) \end{aligned}$$

实验测得的表观量子效率包括光催化剂体系的光生电荷分离效率和表面催化反应效率两部分。要想通过表观量子效率计算太阳能到氢能的转化效率,还需要根据半导体的吸收光谱计算出光吸收效率,计算不同波长范围内的太阳能到氢能的转化效率,进而估算其在整个吸光范围内的太阳能到氢能的转化效率。

太阳能到氢能转化效率计算式为

$$\begin{aligned} STH &= \frac{\text{生成氢气储存的化学能}}{\text{入射太阳能}} \times 100\% \\ &= \frac{r_{\text{H}_2} \times \Delta G}{P_{\text{sun}} \times S} \times 100\% \quad (5) \end{aligned}$$

式中, r_{H_2} 为 H_2 的生成速率(mmol/s), P_{sun} 为太阳光的能量密度(mW/cm^2), S 为反应器的面积(cm^2), ΔG 为Gibbs自由能变(J/mol)。

3 半导体光催化材料

在光催化分解水的研究进程中,上百种半导体光催化剂被用于光催化分解水的研究。经过大量的尝试和经验积累,研究人员对能实现光催化分解水的无机半导体光催化剂的元素构成进行了总结,发现用于光催化分解水的催化剂大多都包含元素周期表中具有 d^0 和 d^{10} 结构的元素,可分为如下几类(图2)^[4]:(1)参与构成晶体结构与能带结构;(2)只参与构成晶体结构,但不参与构成能带结构;(3)作为助催化剂等。

对于绝大多数金属氧化物、金属硫化物以及金属氮(氧)化物光催化剂的结构中均含有 d^0 和 d^{10} 组态的金属离子,该类光催化剂包括Ti基化合物、Nb

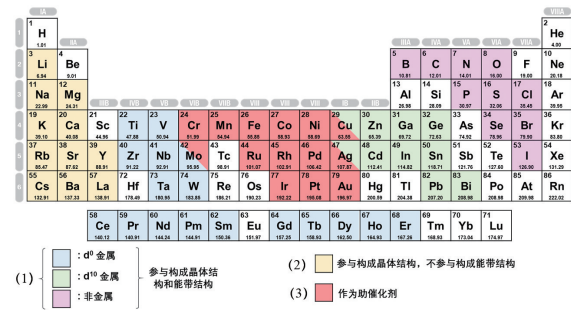


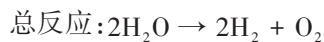
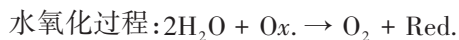
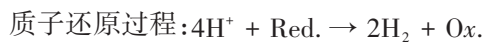
图2 半导体光催化剂的元素构成

基化合物、Ta基化合物等过渡金属化合物。这些光催化剂的导带普遍由金属的 d 轨道和 sp 轨道构成,参与构成晶体结构和能带结构的非金属元素主要有 O 、 N 、 S 及 Se 等,氧化物的价带主要由 O 的 $2p$ 轨道构成,硫化物和氮化物的价带则分别由 S 的 $3p$ 和 N 的 $2p$ 轨道构成。在一些其他的金属氧化物和硫化物光催化剂中, Cu 的 $3d$ 轨道、 Ag 的 $4d$ 轨道、 Pb 的 $6s$ 轨道、 Bi 的 $6s$ 轨道以及 Sn 的 $5s$ 轨道也能参与价带的构成,例如 $CuInS_2$ 、 $AgGaS_2$ 、 $PbBi_2Nb_2O_9$ 、 $BiVO_4$ 、 $SnNb_2O_6$ 等。一些带有部分填充 d 轨道的过渡金属离子(例如 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Rh^{3+} 等),在掺杂进入半导体的体相时也能够参与其能带结构的构成。尽管大部分的掺杂离子往往扮演了光生电荷复合中心的作用,但是也有一部分的掺杂能对半导体可见光响应起到重要作用。例如,Kato等^[5-6]报道了将 Cr^{3+} 或 Ni^{2+} 掺杂进入 TiO_2 或 $SrTiO_3$ 半导体中,可将其吸光范围拓展至可见光区。另外, Z 机制分解水体系中广泛应用作为产氢光催化剂的 $SrTiO_3:Rh$,就是利用贵金属 Rh 的掺杂调变 $SrTiO_3$ 能带结构组成,将有效调变光催化剂的吸光范围至 600 nm 以上^[7]。

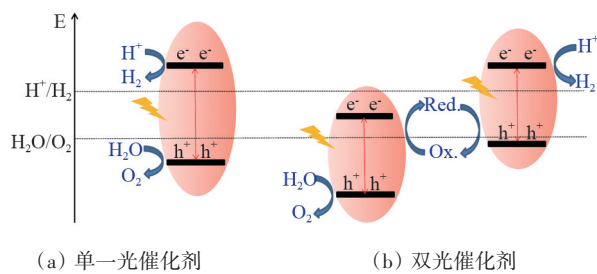
参与构成晶体结构而不参与构成能带结构的元素主要是一些碱金属、碱土金属以及部分镧系元素, ABO_3 钙钛矿型光催化剂的 A 位离子主要由这一类元素参与构成。同时,该类元素离子可较容易地进入很多层状化合物的层间参与其晶体结构的调变。

贵金属以及一些金属氧化物在光催化剂体系中往往被用做助催化剂,该类元素构成的助催化剂主要有 Pt 、 Pd 、 Ru 、 Rh 、 IrO_2 以及 RuO_2 等。其中,贵金属主要用做产氢助催化剂,而金属氧化物多用做

于分解水反应的发生。受自然界光合作用原理的启发,研究人员开发了双光催化剂纳米粒子构成的Z机制分解水体系,即2个光催化剂分别满足水氧化和质子还原的热力学要求即可,利用特定的氧化-还原电对作为电荷传递载体将产氢光催化剂和产氧光催化剂偶合起来实现完全分解水(图3(b))。由于自然光合体系中光系统I和光系统II之间的电荷传递通过一个形似字母“Z”的过程,被称为“Z机制分解水体系”。Z机制实现水分解的具体反应如下。



式中,Red.和Ox.分别代表氧化还原电对的还原态和氧化态。



(a) 单一光催化剂

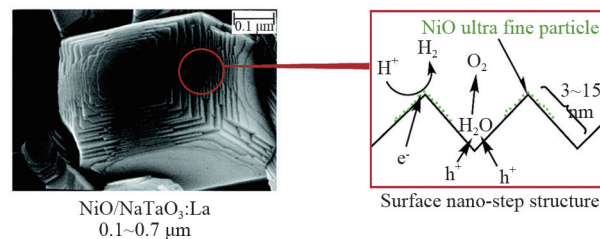
(b) 双光催化剂

图3 单一光催化剂纳米粒子体系与双光催化剂Z机制体系对比示意

4.1 单一光催化剂纳米粒子体系研究进展

单光催化剂体系的研究早期主要集中在紫外光响应的TiO₂基光催化剂,继TiO₂之后,其他紫外光响应光催化剂也被陆续报道。其中,以SrTiO₃和NaTaO₃等为代表的ABO₃型金属氧化物引起了研究人员的广泛关注。Kudo研究组^[10]发现,具有共角的TaO₆八面体结构的碱金属和碱土金属钽酸盐表现出很高的光催化分解水活性。其中,负载NiO的NaTaO₃:La光催化剂完全分解水的表观量子效率,在光波长270 nm处可达到56%。研究发现,金属La的掺杂在NaTaO₃光催化剂表面生成了纳米台阶型结构,对光催化分解水起到至关重要的作用,Kudo等认为该催化剂纳米台阶结构的氧化和还原反应位点在空间上是分开的,台阶凹陷处的产氢位可

促进氧化反应的发生,台阶阶边分布的NiO_x粒子则为产氢活性位(图4^[10]),这一独特的表面结构有效地促进了光生电荷的空间分离,进而提升了光催化分解水效率。Domen研究组^[11]通过熔盐处理的方法将微量Al掺杂至SrTiO₃光催化剂中,发现其光催化分解水的性能得到了大幅度提升,在光360 nm处,完全分解水表观量子效率可达30%以上。Domen课题组^[12]又进一步通过形貌结构调控并构筑空间分离的双助催化剂,可将SrTiO₃光催化剂完全分解水的表观量子效率提升至接近100%,这是紫外光下光催化完全分解水体系的最高水平,引起了学术界的广泛关注。另外,一些具有特殊结构的钼酸盐、铌酸盐系列催化剂也引起了学术界的关注。层状氧化物结构的K₄Nb₆O₁₇具有2种不同的离子交换和水合性质层(层I和层II),在Ni负载过程中Ni²⁺选择性地进入层I形成产氢位,而层II作为产氧位,从而可以实现光生电子-空穴有效的空间分离,提升光催化分解水的性能^[13]。Sakata等^[14]报道了Zn和Ca共掺杂的Ga₂O₃光催化剂,在负载Rh_xCr_yO₃助催化剂的条件下,光催化分解水的表观量子效率在254 nm处可达71%;然而由于Ga₂O₃的吸光范围仅在300 nm左右,大大限制了其太阳能利用效率。目前报道的具有紫外光响应的光催化剂种类较多,这些宽禁带半导体的导带和价带位置能提供足够大的过电势以利于质子还原和水氧化反应的发生,但是由于这些半导体光催化剂的吸光范围仅限于紫外光区(太阳光谱中紫外光子数占的比例小于5%),太阳能到氢能转化效率低,极大地限制了它们在光催化分解水中的应用。



NiO/NiTaO₃:La
0.1~0.7 μm

Surface nano-step structure

图4 NiO/NiTaO₃:La光催化剂上分解水机制

为拓展光催化剂的吸光范围,科学家们通过在金属氧化物光催化剂中引入电负性更小的元素(如

N、S等)部分替代晶格中O元素,这些元素的p轨道参与贡献半导体的能带结构,有利于提升其价带电位,达到缩小带隙的目的。在可见光下实现分解水最为典型的光催化剂体系是 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)^{15}$,该催化剂是将2种宽禁带半导体材料(GaN和ZnO)通过高温处理形成固溶体后,吸光范围可以拓展至480 nm(图5¹⁵⁾。进一步通过对该催化剂进行Rh/Cr₂O₃核壳结构助催化剂的修饰,可见光分解水的表观量子效率提高至5.9%(420~440 nm处)¹⁶,这是目前报道的单一光催化剂体系实现可见光下分解水的最高值。Domen等对Rh/Cr₂O₃核壳结构助催化剂进行了深入研究发现,Rh主要起到质子还原的作用,而表面包裹的Cr₂O₃层能有效地阻挡氧气分子的渗入,从而有效地避免了氢氧逆反应的发生,这是该体系之所以能如此高效的主要原因。随后,其他具有可见光响应的氮氧化物光催化剂,例如 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ¹⁷⁾、 $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ ¹⁸⁾、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)^{19)、 TaON ²⁰⁾等,也相继被报道用于光催化分解水研究中。此外,部分金属元素的掺杂会在半导体的能带中引入新的能级,一定程度上也可以拓展半导体光催化剂的可见光吸收范围,例如Kudo研究组²¹⁾通过将双金属元素(Rh、Sb)掺杂至SrTiO₃中,吸光范围可从400 nm拓展至500~600 nm以上,在可见光驱动下可实现分解水产氢产氧。$

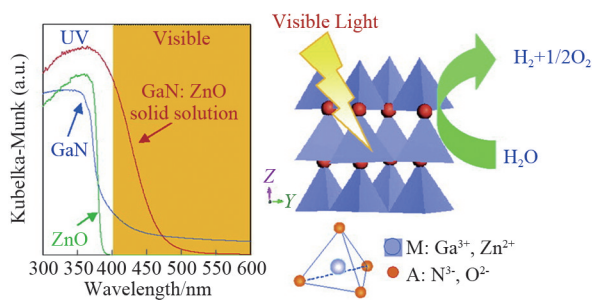


图5 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光催化剂的结构与吸光性质

4.2 Z机制分解水体系研究进展

双光催化剂体系耦合构成的Z机制分解水体系是太阳能光催化分解水的重要方向之一,此类研究主要集中于新型高效的产氢催化剂、产氧催化剂、氧化-还原电对以及逆反应的抑制策略等方

面,其中很多难以实现完全分解水光催化剂,例如氮(氧)化物、硫氧化物、金属氧化物以及染料敏化的产氢体系等,均被用作Z机制分解水体系中的产氢或产氧光催化剂。目前报道的可作为Z机制分解水体系电荷传递载体的氧化-还原电对已有许多,例如 IO_3^-/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 等²²⁾。Bard²³⁾最先提出了利用双光催化剂构成Z机制体系用于光催化研究的思路。Sayama等²⁴⁾将产氧催化剂Pt/WO₃和产氢催化剂Pt/SrTiO₃通过 IO_3^-/I^- 氧化还原电对耦合起来,成功构建了首例可见光响应的Z机制分解水体系。Kudo研究组⁷⁾以Rh掺杂的SrTiO₃作为产氢光催化剂,以BiVO₄作为产氧光催化剂,在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作为电荷传递载体的条件下,实现了Z机制完全分解水产氢产氧, H_2/O_2 生成比例保持化学计量比,在光波长420 nm处完全分解水的表观量子效率为2.5%。Meada等选取ZrO₂修饰的TaON作为产氢光催化剂,以WO₃作为产氧光催化剂,在 IO_3^-/I^- 作为电荷载体的条件下成功构建Z机制分解水体系,可见光分解水表观量子效率达到6.3%(图6)²⁵⁾。李灿研究组²⁶⁾通过构建MgTa₂O_{6-x}N_y和TaON之间的异质结构,大幅度提升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WO₃耦合,其Z机制分解水的效率得到了大幅度提升,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。此外,李灿研究团队进一步将自然光合作用酶PSII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²⁷⁾,成功实现了可见光下的完分解水过程,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。

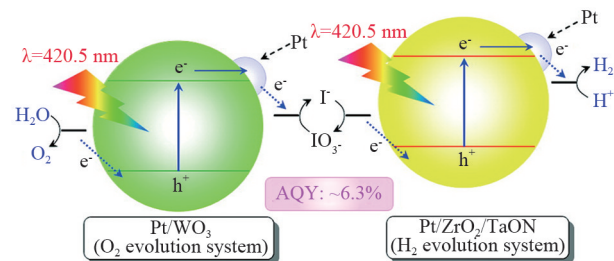


图6 可溶性氧化还原电对构建Z机制分解水体系

Z 机制分解水研究中除了利用可溶性氧化还原电对离子作为电荷传递体之外,部分导电性好的贵金属(例如 Au、Ag 等)也可作为有效的电荷传递体。Wang 等^[28]利用贵金属 Au 作为电荷传递体,将产氢催化剂 SrTiO₃:Rh 和产氧催化剂 BiVO₄ 耦合起来,构建固体 Z 机制光催化剂体系(图 7^[28]),实现了高效光催化分解水,在光波长 419 nm 处的表观量子效率达到了 30% 以上,该体系的太阳能到氢能转化效率(STH)超过 1%,是目前为止纳米粒子体系光催化分解水的最高效率,相比之前报道的大多数半导体光催化剂有了数量级的飞跃,让人们对于太阳能光催化分解水制氢的未来大面积规模化工业应用看到了希望。

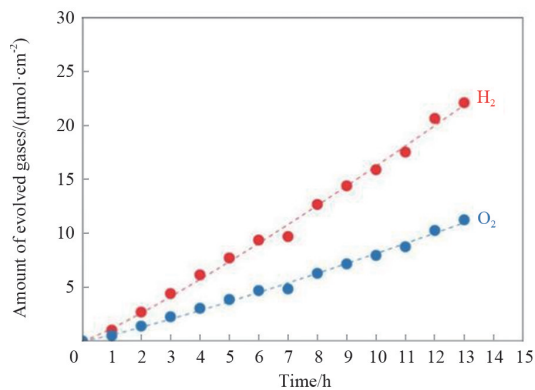
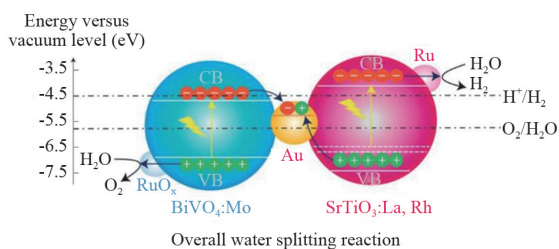


图7 Au 作为固体电荷传递体构建 Z 机制光催化剂体系

较之于单一光催化剂分解水体系而言,Z 机制光催化剂体系有以下优点:(1) 光催化剂只需满足质子还原或水氧化半反应即可,可供选择的光催化剂种类更多,有可能实现更宽波长范围内太阳光谱的有效利用;(2) 由于放氢反应和放氧反应分别在

不同光催化剂上发生,因此在原理上有可能实现氢气和氧气的有效分离。然而,由于整个分解水过程中产氢催化剂和产氧催化剂均要被光激发,且电荷传递载体的氧化还原过程需要消耗 1/2 的光生电荷,因此,从这个角度来说,生成相同量的氢气或氧气所利用的光子数是单一光催化剂体系下所用量的 2 倍,即 Z 机制分解水体系的光子利用率仅为单一光催化剂体系的 1/2。此外,该体系较一步光激发体系要更为复杂,反应过程中电对离子之间存在严重的逆反应(即光生电子参与高价态离子的还原反应;光生空穴参与低价态离子的氧化反应)。如何有效抑制逆反应是提高 Z 机制分解水体系效率的关键。

5 光生电荷分离策略

光催化研究中提高电荷分离的策略主要包括在两种半导体材料之间构筑“异质结”等,提供内建电场驱动光生电荷的定向移动,从而有效地分离光生电荷。例如, Lee 研究组^[29]通过在 p 型半导体 CaFe₂O₄ 和 n 型半导体 MgFe₂O₄ 构筑“p-n 结”用于光催化分解水制氢和光催化降解异丙醇中,光催化活性均得到了大幅度提升。类似的体系还有 p-GaP/n-TiO₂^[30]、p-NiO/n-ZnO^[31]、p-CaFe₂O₄/n-TaON^[32]、CdS/TiO₂^[33]、WO₃/TiO₂^[34] 和 WO₃/BiVO₄^[35] 等。

在对异质结认识的基础上,李灿研究组^[36]发现,对于同一种半导体的不同物相之间形成的“异相结”也能有效驱动光生电荷分离。例如,锐钛矿和金红石相是 TiO₂ 最为常见的物相,研究发现,当 TiO₂ 的表面存在金红石和锐钛矿的混相时,光催化产氢的性能得到大幅度提升(图 8^[36-38])。进一步利用高分辨透射电子显微镜表征发现,活性最高的样品表面形成了良好的锐钛矿和金红石异相结,正是由于这种异相结的形成,使得光生电荷能够在两相的界面发生分离,从而提升了光催化活性。李灿研究组^[37]又将此策略进一步拓展至 Ga₂O₃ 体系, Ga₂O₃ 最常见的晶相为 α 和 β 相,其中 α 相为斜方六面体晶系,而 β 相为单斜晶系。通过对其晶相组成的精确调变,成功制备出具有 α-β 异相结的 Ga₂O₃ 光催

化剂。透射电镜表征可以清晰地看出,在 α 与 β 相之间形成了原子级别的纳米异质结构,形成异相结的样品其完全分解水的活性远比两相机械混合的单一物相的活性高。对其载流子动力学分析的结果显示,异相结的形成能增加其长寿命的电子数量,并在两相界面发现了一个超快的电荷转移过程(3~6 ps),加速了光生电荷的分离,从而提升光催化分解水的活性。

除了2种不同半导体光催化剂之间构筑“异质结”、在同一半导体不同物相之间构筑“异相结”的策略之外,研究人员发现对于单一半导体光催化剂单晶的不同暴露晶面之间也会发生光生电荷的有效分离^[38]。例如,光催化剂 BiVO_4 受到光激发时,光生电子会倾向于分离至(010)晶面,而光生空穴会倾向于分离至(110)晶面,有效地实现了光生电子与空穴的空间分离(图8(b)^[36-38])。类似的现象已经在其他半导体材料上得到了证实^[39-40]。

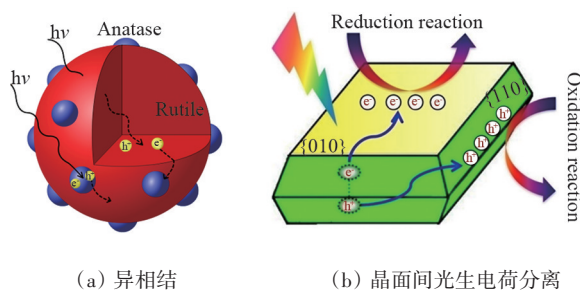


图8 光生电荷分离策略示例

6 助催化劑

对于半导体光催化剂体系,光生电子-空穴对在迁移至表面的过程中,大部分会发生复合,从而以发热或发光等形式消耗掉,这部分光生电荷不能被有效利用。为了减少光生电子-空穴的复合概率,通常采用在光催化剂表面负载少量的“助催化劑”以快速捕获光生电子与空穴使其参与表面催化反应,从而促进载流子的快速分离与迁移。如图9^[41]所示,一个高效的光催化劑体系不仅包括捕光半导体光催化劑,同时还需要在光催化劑表面为负载合适的助催化劑提供表面反应发生的位点^[41]。

光催化分解水反应由质子还原和水氧化2个反应构成,需要同时担載具有质子还原功能和水氧化功能的助催化劑以分别加速这2个反应,整个反应速率由其中较慢的反应速率决定。双助催化劑不仅提供表面氧化还原反应发生的场所,提升光生电子和空穴的利用效率,助催化劑和半导体界面的内建电场还可促进光生电荷的有效分离。常见的质子还原助催化劑一般为Pt、Pd、Ag、Au、Rh和Ru等贵金属,水氧化助催化劑大多数为金属氧化物、金属磷酸盐以及一些金属配合物等(例如 IrO_2 、 RuO_2 、 NiO 、 MnO_x 、 CoO_x 、 CoPi 、 CoBi 、 NiFe 复合金属氧化物等)。

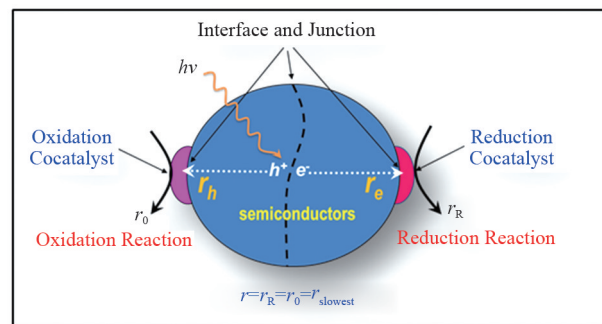


图9 光催化分解水中的双助催化劑策略示意

双助催化劑策略在太阳能光催化分解水研究中已经被广泛应用。以模型光催化劑 CdS 为例,研究发现在其表面共担載还原助催化劑Pt和氧化助催化劑PdS时,光催化产氢的活性得到了大幅度提升,420 nm处表观量子效率可达93%,几乎接近自然光合作用的光转化效率,是目前报道的光催化产氢反应的最高量子效率^[42](图10^[42-43])。光电化学表征结果显示,担載PdS后, CdS 光电极的光阳极电流有明显提高,说明PdS起到了氧化助催化劑的作用,而Pt则作为高效的还原助催化劑。共担載氧化和还原助催化劑不仅大幅度提升了光催化产氢的活性,而且有效阻止 CdS 的光腐蚀,提高了光催化劑的稳定性。又如,Domèn研究组^[43]在 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光催化劑体系的研究中,发现Rh/ Cr_2O_3 核壳结构助催化劑主要起还原助催化劑的作用,进一步通过在光催化劑表面担載氧化助催化劑 Mn_3O_4 ,光催化分解水的性能可得到数倍提升,充分说明了双助催化劑的优越性。此外,双助催化劑策

略目前已成功应用于很多光催化剂体系中,例如 Pt/RuO₂/BiVO₄^[44]、Pt/RuO₂/Zn₂Ge₂O₄^[45]、Pt/RuO₂(IrO₂,

CoO_x,MnO_x)/WO₃^[46]等,逐渐发展为光催化研究中的普适性策略。

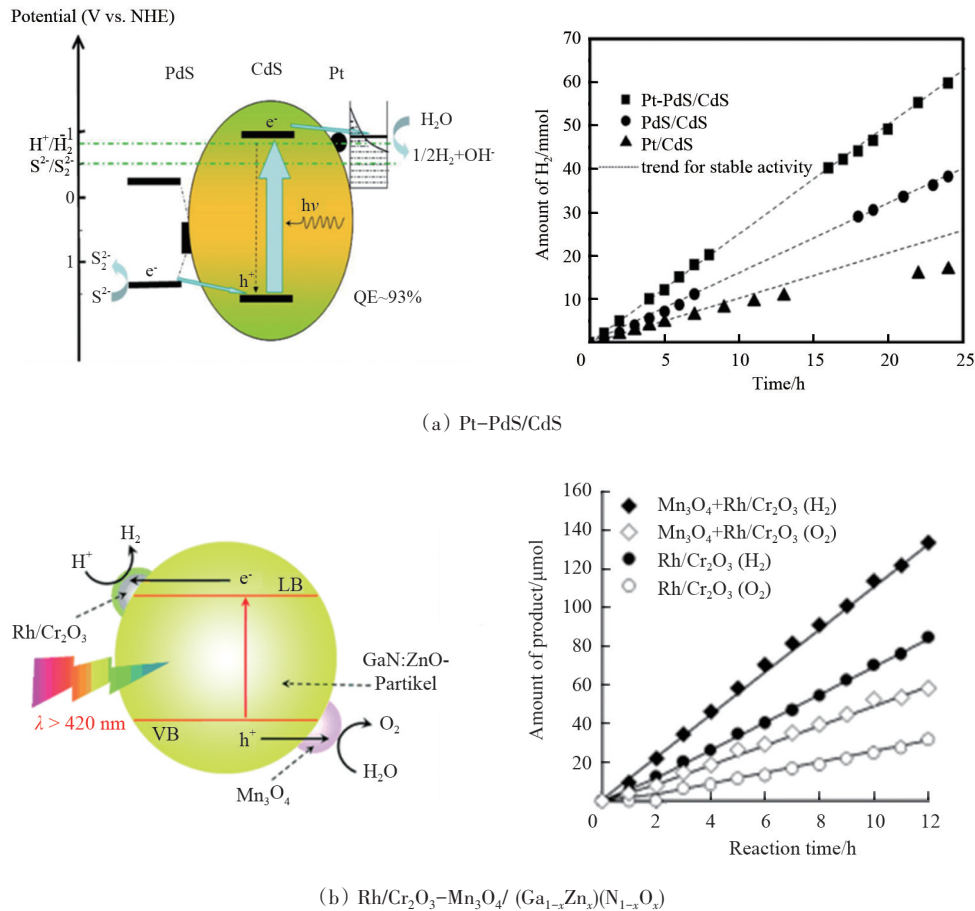


图 10 光催化分解水体系中的氧化-还原双助催化剂示例

随着对双助催化剂认识的不断加深,利用半导体光催化剂的不同暴露晶面间光生电荷分离的特性,可实现助催化剂在特定位点的可控沉积,从而达到理性设计高效光催化剂体系的目的。李灿研究组^[47]利用 BiVO₄ 光催化剂的晶面间光生电荷分离特性,将氧化助催化剂 (MnO_x 或 Co₃O₄) 和还原助催化剂 (Pt) 分别沉积于 BiVO₄ 光催化剂的 {110} 和 {010} 晶面上,构筑了空间上分离的氧化还原双助催化剂体系。发现在不同晶面上组装空间分离的氧化和还原助催化剂,可将光催化和光电催化的活性提升 2 个数量级以上,远高于传统浸渍方法随机无序地沉积助催化剂的体系(图 11^[47])。随后,此类研究逐渐受到了国内外研究者的广泛关注。例如,

Zhang 等^[48]利用 BiOCl 单晶不同晶面的性质差异将还原助催化剂 Au 和助催化剂 MnO_x 分别构筑在 {001} 和 {110} 晶面上,发现光催化产氢性能和光催化剂的稳定性都得到了大幅度提升。Zhen 等^[49]将还原助催化剂 Pt 和氧化助催化剂 MnO_x 分别构筑于铁电材料 PbTiO₃ 单晶上,发现光催化产氢性能提升了 10 倍以上。利用晶面间电荷分离原理,构筑空间分离的双助催化剂,实现了氧化和还原反应位点的有效分离,使得光生电荷迁移至表面后,能快速地合适的助催化剂所捕获,用于表面催化反应,不仅使电荷分离效率得到提升,还一定程度上抑制了光生电荷复合以及逆反应的发生。

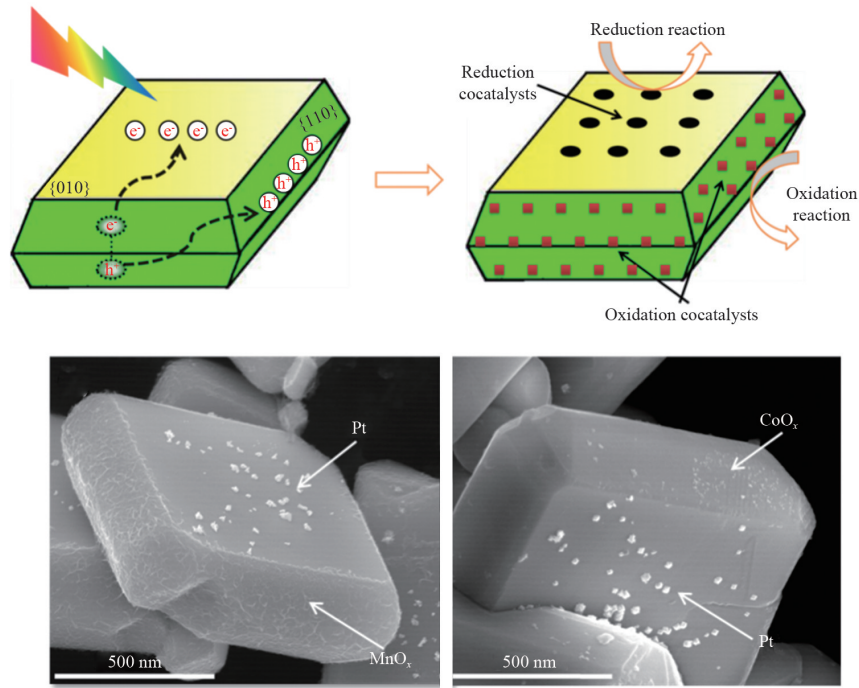


图 11 利用光催化剂不同暴露晶面间的光生电荷分离现象实现空间分离构筑氧化还原双助催化剂

7 太阳能分解水制氢展望

太阳能光催化分解水制氢研究目前仍然停留在基础研究阶段,一旦取得突破,则具有非常广阔的应用前景。对于太阳能分解水制氢的应用途径,大体上可分为3类:光催化分解水制氢、光电催化分解水制氢以及光伏-电解耦合分解水制氢。光催化分解水制氢未来规模化应用对设备的要求较低,可操作性强,同时也是成本最为低廉的途径,被认为是未来规模化应用最可行的方式,但是该途径的太阳能转化利用效率也最低。Domen 研究组^[28]构建了固体Z机制光催化剂体系,其太阳能到氢能转化效率(STH)超过1%,虽然离工业应用还有很大距离,但相比大多数半导体光催化剂,已经有了数量级的飞跃,让人们对于太阳能光催化分解水制氢的未来规模化应用看到了希望。最近,李灿研究组^[50]发展了氢农场策略,太阳能到氢能转化效率达到1.8%。光电催化分解水需要将光催化剂沉积在导电基底上制成电极,在少许偏压(或无偏压)下实现分解水,该途径在过去几年内发展迅速,在一些

典型的光阳极半导体材料上,例如 BiVO_4 和 Ta_3N_5 等多个典型体系上,STH效率超过2.0%^[51-53]。例如,通过在 Ta_3N_5 光阳极表面合理设计和构筑空穴传输层和电子阻挡层等策略,光电流和电极稳定性均可得到大幅度提升,光电流大小甚至可接近 Ta_3N_5 光催化剂的理论极限电流,STH效率达到2.5%。如果能进一步在过电位和电极稳定性上取得突破,该体系的STH转化效率有望得到大幅度提升。光伏-电解耦合体系是STH效率最高的太阳能制氢途径,在多个体系上STH效率超过10%以上,部分体系的STH效率已超过30%^[54-55]。虽然光伏-电解耦合制氢的STH效率已超过其工业化应用的要求,但是光伏电池成本高、制备工艺复杂,限制了其大面积规模化应用,同时还要考虑电催化剂成本和电解水效率等,是成本最高的太阳能分解水制氢途径。需要指出的是,光伏-电解耦合制氢已经在军事和航天等特殊领域得到实际应用。例如,为外太空航天器、远洋航海以及孤立海岛等传统能源无法满足的地方提供能源供给等。

8 结论

太阳能光催化分解水制氢是一项极具挑战同时具有重大战略意义的研究,经过各国科学家多年的探索和积累,该领域在近些年取得了较大进展,在捕光半导体光催化剂、光生电荷分离以及高效助催化剂等方面均取得了系列重要进展。但是整体来说,太阳能制氢的效率还是比较低,远未到工业示范和实际应用的要求。为了促进该领域的发展,今后光催化分解水制氢可从以下5方面进行深入系统的研究:(1)加强基础科学领域的研究,尤其强化光生载流子分离、传输及反应等微观过程的机理研究,为催化剂的设计提供理论指导。(2)加强学科间交叉融合,从不同领域汲取营养,例如自然光合作用过程、光伏电池 p-n 结及电化学原理等,扩展人工光催化剂设计思路;(3)借鉴材料科学和纳米科技发展的新方法和新思路,设计合成高效、稳定、具有可见光响应的新型光催化剂。(4)“道法自然”,借鉴植物光合作用体系的电荷分离思路,以及人工模拟自然光合体系中水氧化活性中心的结构和功能,构筑高效的人工光催化剂体系。(5)发展先进的原位光谱表征技术和理论方法,深入系统地探究光生电荷分离、传输和表面催化反应的微观机制,认识催化反应过程中催化剂表面如何发生 H—O 化学键的断裂和 H—H 以及 O—O 化学键的形成过程,进一步指导人工光合成体系的构建等。

太阳能光催化分解水制氢目前也面临着巨大的挑战,许多关键科学问题还尚未得到实质性解决,亟需在微观机理认识和理解的基础上,理性合理地利用有效策略,设计构建高效的光催化剂体系,推动该领域的稳步发展;盲目地“炒光催化剂材料”不仅不能从本质认识上得到提升,还会浪费大量的资源。这一极具挑战的研究领域值得有志于投身科学研究的科学家们为之不懈地努力奋斗,它既不是人们通常可能认为的十分遥远,但也不是轻易即可攻破,需要科学家持之以恒的耐心和勇气,长期不断地坚持,相信在不久的将来终究会取得突破,造福地球和人类。

参考文献(References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Linsebigle A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [3] Thompson T L, Yates J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(10): 4428-4453.
- [4] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [5] Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(19): 5029-5034.
- [6] Serpone N, Lawless D, Disdier J, et al. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: Naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations[J]. *Langmuir*, 1994, 10(3): 643-652.
- [7] Kato H, Hori M, Konda R, et al. Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(10): 1348-1349.
- [8] Maeda K, Teramura K, Lu D L, et al. Noble-metal/Cr₂O₃ core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(46): 7806-7809.
- [9] Maeda K, Teramura K, Lu D L, et al. Roles of Rh/Cr₂O₃ (core/shell) nanoparticles photodeposited on visible-light-responsive (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solutions in photocatalytic overall water splitting[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7554-7560.
- [10] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(10): 3082-3089.
- [11] Ham Y, Hisatomi T, Goto Y, et al. Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(8): 3027-3033.
- [12] 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.
- [13] Kudo A, Sayama A, Tanata A, et al. Nickel-loaded $K_4Nb_6O_{17}$ photocatalyst in the decomposition of H_2O into H_2 and O_2 : Structure and reaction mechanism[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 120(2): 337–352.
- [14] Sakata Y, Hayashi T, Yasunaga R, et al. Remarkably high apparent quantum yield of the overall photocatalytic H_2O splitting achieved by utilizing Zn ion added Ga_2O_3 prepared using dilute $CaCl_2$ solution[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(65): 12935–12938.
- [15] Maeda K, Takata T, Hara M, et al. GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(23): 8286–8287.
- [16] Maeda K, Teramura K, Domen K. Effect of post-calcination on photocatalytic activity of $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ solid solution for overall water splitting under visible light[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 254(2): 198–204.
- [17] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414(6864): 625–627.
- [18] Pan C S, Takata T, Nakabayashi M, et al. A complex perovskite-type oxynitride: The first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(10): 2955–2959.
- [19] Lee Y G, Teramura K, Hara M, et al. Modification of $(Zn_{1-x}Ge)(N_2O_x)$ solid solution as a visible light driven photocatalyst for overall water splitting[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(8): 2120–2127.
- [20] Maeda K, Lu D L, Domen K. Direct water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by using modified TaON photocatalysts with d(0) electronic configuration[J]. *Chemistry*, 2013, 19(16): 4986–4991.
- [21] Asai R, Nemoto H, Jia Q X, et al. A visible light responsive rhodium and antimony-codoped $SrTiO_3$ powdered photocatalyst loaded with an IrO_2 cocatalyst for solar water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(19): 2543–2546.
- [22] Maeda K. Z-Scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(7): 1486–1503.
- [23] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors[J]. *Journal of Photochemistry*, 1979, 10(1): 59–75.
- [24] Sayama K, Mukasa K, Abe R, et al. Stoichiometric water splitting into H_2 and O_2 using a mixture of two different photocatalysts and an IO_3^-/I^- shuttle redox mediator under visible light irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2001(23): 2416–2417.
- [25] 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 Chemical Society*, 2010, 132(16): 5858–5868.
- [26] Chen S S, Qi Y, Takashi H, et al. Efficient visible-light-driven Z-scheme overall water splitting using a $Mg-Ta_2O_{6-x}N_y/TaON$ heterostructure photocatalyst for H_2 evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(29): 8498–8501.
- [27] 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: 4647.
- [28] 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.
- [29] Kim H G, Borse P H, Jang J S, et al. Fabrication of $CaFe_2O_4/MgFe_2O_4$ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2009, 41(39): 5889–5891.
- [30] Marci G, Garcia-Lopez E I, Palmisano L. Photocatalytic CO_2 reduction in gas-solid regime in the presence of H_2O by using GaP/TiO₂ composite as photocatalyst under simulated solar light[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 53: 38–41.
- [31] Chen S F, Zhao W, Liu W, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-NiO/n-ZnO[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, 50(3): 387–396.
- [32] Kim E S, Nishimura N, Kim J Y, et al. Fabrication of $CaFe_2O_4/TaON$ heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5375–5383.
- [33] Park H, Choi W, Hoffmann M R. Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(20): 2379–

- 2385.
- [34] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. Preparation of transparent particulate $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(7): 2349–2355.
- [35] Su J Z, Guo L J, Bao N Z, et al. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 1928–1933.
- [36] Zhang J, Xu Q, Feng Z C, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766–1769.
- [37] Wang X, Xu Q, Li M R et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an $\alpha - \beta$ phase junction on Ga_2O_3 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(52): 13089–13092.
- [38] Li R G, Zhang F X, Wang D E, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO_4 [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1432.
- [39] Mu L C, Zhao Y, Li A L, et al. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO_3 exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 2463–2469.
- [40] Li R G, Tao X P, Chen R T, et al. Synergetic effect of dual co-catalysts on the activity of p-type Cu_2O crystals with anisotropic facets[J]. *Chemistry*, 2015, 21(41): 14337–14341.
- [41] Yang J H, Wang D E, Han H X, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1900–1909.
- [42] Yan H J, Yang J H, Ma G J, 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.
- [43] Maeda K, Xiong A K, Yoshinaga T, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122(24): 4190–4193.
- [44] Lin F, Wang D E, Jiang Z X, et al. Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO_4 with dual co-catalysts Pt and RuO_2 under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6400–6406.
- [45] Ma B J, Weng F Y, Jiang H F, et al. The synergistic effects of two co-catalysts on Zn_2GeO_4 on photocatalytic water splitting[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 134(1/2): 78–86.
- [46] Ma S S K, Maeda K, Abe R, et al. Visible-light-driven nonsacrificial water oxidation over tungsten trioxide powder modified with two different cocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8390–8397.
- [47] Yang S, Yang B X, Wu L, et al. Titania single crystals with a curved surface[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5355.
- [48] Zhang L, Wang W Z, Sun S M, et al. Selective transport of electron and hole among {001} and {110} facets of BiOCl for pure water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 470–474.
- [49] Zhen C, Yu J C, Liu G, et al. Selective deposition of redox co-catalyst(s) to improve the photocatalytic activity of single-domain ferroelectric PbTiO_3 nanoplates[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(72): 10416–10419.
- [50] Zhao Y, Ding C M, 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.
- [51] Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting[J]. *Science*, 2014, 343(6174): 990–994.
- [52] Liu G J, Yan P L, Ye S, et al. Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9, 1327–1334.
- [53] Pihosh Y, Minegishi T, Nandal V, et al. Ta_3N_5 -nanorods enabling highly efficient water oxidation via advantageous light harvesting and charge collection[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1519–1530.
- [54] Bonke S A, Wiechen M, MacFarlane D R, et al. Renewable fuels from concentrated solar power: Towards practical artificial photosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2791–2796.
- [55] Jia J Y, Seitz L C, Benck J D, et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13237.

Research status and development of photocatalytic water splitting for solar energy conversion

LI Rengui, 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 Solar-to-chemical energy conversion is one of the most promising solutions to sustainable energy and environmental remedy issues, which has attracted increasing attention both in fundamental research and industrial application. In this review, we choose the key reaction in solar-to-chemical conversion, photocatalytic water splitting, as an example to introduce fundamental scientific advances in this field. We focus on the mechanism of photocatalytic water splitting, light-absorbing materials, photogenerated charge separation, dual-cocatalyst, Z-scheme and technical and economic evaluation of hydrogen production for potential applications. Finally, we present conclusion remarks and future directions of photocatalytic water splitting for solar energy conversion.

Keywords hydrogen production; photocatalytic water splitting; cocatalyst; photogenerated charge separation ●



(责任编辑 王志敏)