

量子点人工光合成制氢研究进展

王景豪, 南小磊, 吴昊林, 李旭兵, 陈彬, 佟振合*, 吴骊珠*

中国科学院理化技术研究所光化学转化与功能材料重点实验室, 北京 100190

摘要 综述了本研究组近年来量子点人工光合成制氢体系的研究进展, 重点从量子点与氢化酶模拟化合物、量子点与过渡金属离子、量子点敏化光阴极3个方面分析了影响制氢效率的主要因素, 指出对光生电荷(电子和空穴)的有效捕获是提高人工光合分解水制氢效率的关键, 并展望了未来人工光合成发展方向。

关键词 人工光合成; 量子点; 氢气; 分解水

能源是人类社会生存和发展的基础, 化石能源极大地推动了人类社会的进步。然而, 随着人类社会的不断开采消耗, 化石能源日渐枯竭^[1-2]。与此同时, 化石燃料的不合理开采和使用, 成为导致生态破坏和环境污染的最主要原因之一。因此, 开发来源丰富、清洁安全、廉价可得、可持续的能源形式迫在眉睫。太阳能具有清洁、高效、安全等诸多优点, 对解决能源危机起到举足轻重的作用。将太阳能转化为化学能(如氢能)具有广阔的应用前景, 是解决能源危机和环境污染的有效途径^[3-6]。

自然界中的光合生物(如绿色植物)通过光合作用将太阳能转化为化学能(图1(a))。受光合作用的启发, 1912年博洛尼亚大学 Ciamician Giacomo 预言, 人类可以借鉴自然界光合作用的机理和过

程, 将太阳能转化为化学能并存储在相应的化合物中^[7]。利用人工光合成的方法将水分解为 H_2 和 O_2 , 实现太阳能到氢能的高效、大规模转换是人类梦寐以求的目标。人工光合成系统一般包括3部分: 吸光单元、产氢催化中心和产氧催化中心(图1(b))。以基于半导体材料的人工光合成体系为例, 吸光单元受光激发生成电子和空穴, 电子传递到产氢催化中心还原水产生 H_2 , 同时空穴传递到产氧催化中心氧化水生成 O_2 ^[8-11]。

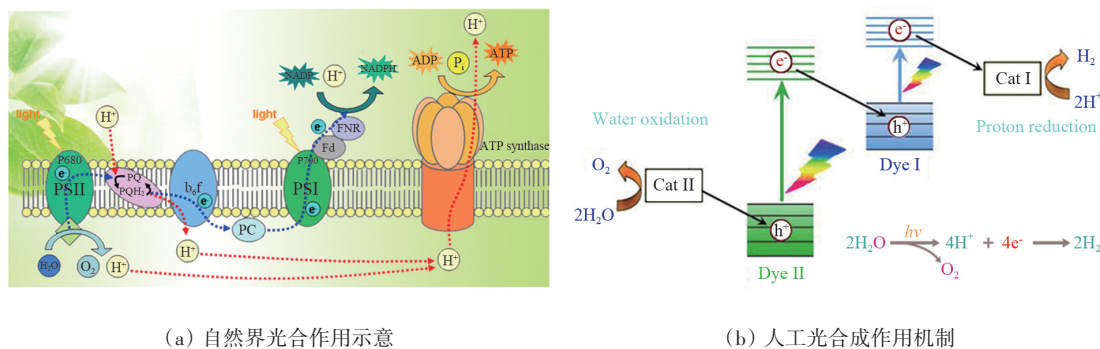
目前已报道的吸光单元主要包括过渡金属配合物光敏剂、有机染料光敏剂、量子点(QDs)^[12-13]。其中量子点作为一种新兴的纳米材料, 是理想的光捕获单元和电子传输体。相比于有机光敏分子和块体材料, 量子点具有优异的可见光响应特性、激

收稿日期: 2020-09-17; 修回日期: 2020-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(91027041, 21390404, 21603248, 51373193)

作者简介: 王景豪, 博士研究生, 研究方向为人工光合成, 电子信箱: wangjinghao@mail.ipc.ac.cn; 南小磊(共同第一作者), 博士研究生, 研究方向为人工光合成, 电子信箱: nanxiaolei15@mails.ucas.ac.cn; 佟振合(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为光化学转换, 电子信箱: chtung@mail.ipc.ac.cn; 吴骊珠(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为光化学转换, 电子信箱: lzwu@mail.ipc.ac.cn

引用格式: 王景豪, 南小磊, 吴昊林, 等. 量子点人工光合成制氢研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 62-74; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.007



(a) 自然界光合作用示意

(b) 人工光合成作用机制

图 1 光合作用

发态寿命长、光稳定性好等特性,逐渐成为光催化产氢领域的明星。以下是本课题组近年来开展的量子点人工光合成制氢体系的研究进展。

1 量子点/铁氢化酶模拟化合物人工光合成产氢体系

自然界部分低等生物体内存在一种高效率的将水还原为 H_2 的生物酶-铁氢化酶。生物酶提取困难且容易失活,因此科学家们希望通过合成氢化酶模拟物用于探索并建立光解水制氢的新途径。经过多年的发展,一系列铁氢化酶模拟物被成功制备并用于光催化制氢^[14-16]。受制于分子光敏剂本身在可见光吸收和电荷分离方面的不足,基于分子光敏剂和铁氢化酶模拟化合物的人工光合成体系效率较低。2011年,本课题组首次利用水溶性的CdTe量子点为光敏剂、抗坏血酸(H_2A)为质子源和电子牺牲体、水溶性的铁氢化酶模拟化合物为催化剂在水溶液中构建光催化制氢体系(图2)^[17]。该体系在可见光下光照10 h后,产氢量可达786 μmol ,

基于铁氢化酶模拟化合物催化单元的反应转化数(turnover number, TON)和转换频率(turnover frequency, TOF)值分别达505和50 h^{-1} 。与基于分子光敏剂的光催化产氢体系相比,相同条件下量子点人工光合成体系表现出了更高的人工光合成产氢效率和稳定性。

考虑到光敏剂与催化剂之间的距离对光催化制氢体系的产氢效率有很大影响,本课题组利用量子点表面金属离子和铁氢化酶模拟化合物上硫原子配位形成组装体,从而拉近了光敏剂和催化剂之间的距离。2013年,以氢化酶模拟物作为催化剂,水溶性的CdSe量子点作为光敏剂,通过直接配位组装的方式构成组装体,抗坏血酸作为质子源和电子牺牲体在水溶液中构建光催化制氢体系^[18]。体系在光照下能持续产氢超过80 h,基于催化剂的产氢TON高达8781,初始4 h内的TOF值为596 h^{-1} 。体系产氢量子产率可以达到5.08%。这种表面直接组装的方式拉近了光敏剂和催化剂之间的距离,促进了光生电子的界面迁移效率,使得光催化产氢体系的效率得到极大提高。

利用水溶性聚丙烯酸(PAA)侧链的羧基与量子点表面配位的方式,不仅能起到稳定量子点的作用,而且铁氢化酶模拟物修饰的PAA链可以拉近光敏剂与催化剂之间的距离^[19-20]。2013年,本课题组将铁氢化酶模拟化合物修饰到水溶性高分子PAA支链上,得到PAA-g- Fe_2S_2 ;并以该高分子为催化剂,CdSe量子点为光敏剂, H_2A 为质子源和电子牺牲体构筑光催化体系^[21]。该体系基于催化单元的产氢TON值和TOF值分别为27135和3.6 s^{-1} ,

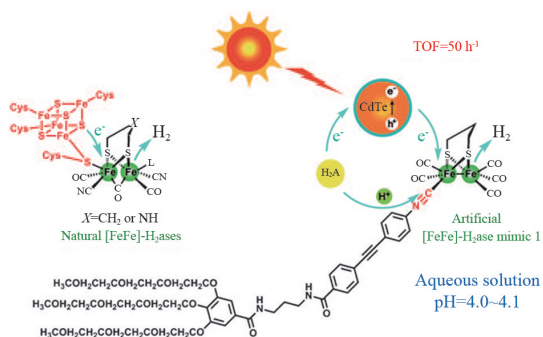


图 2 氢化酶模拟化合物和量子点人工光合成产氢

产氢量子效率可达5%。机理研究表明, PAA 高分子通过侧链的羧基与量子点表面的镉原子配位, 有效地将催化剂和量子点包裹起来, 促进光生电子从光敏剂到催化剂的转移, 进而提高了体系的产氢效率。

自然界中铁氢化酶的光敏剂和催化中心被完全包裹在蛋白质基质中, 不仅赋予催化中心独特的外部环境, 而且在很大程度上稳定了催化中心^[22]。质子化后的壳聚糖能够表现出阳离子聚合物的特性, 可与铁氢化酶模拟化合物通过疏水和静电作用组合在一起^[23]。受此启发, 2013年有研究选用铁氢化酶模拟化合物作为催化剂、CdTe 量子点作为光敏剂、抗坏血酸作为质子源和电子牺牲并加入壳聚糖构筑光催化产氢体系(图3)^[24]。量子点呈负电性的表面可以和壳聚糖发生作用, 从而构成壳聚糖、量子点和铁氢化酶模拟化合物组装体。组装体中光敏剂和催化剂之间强的相互作用缩短了两者的距离, 进而增加了光催化质子还原产氢效率。壳聚糖的引入可将体系的光催化产氢活性提高4000多倍, 基于氢化酶模拟物的产氢TON值可高达5.28万。壳聚糖、量子点和铁氢化酶模拟化合物形成的组装体可以很好地模拟自然界中的铁氢化酶, 极大地提高了体系的产氢效率。

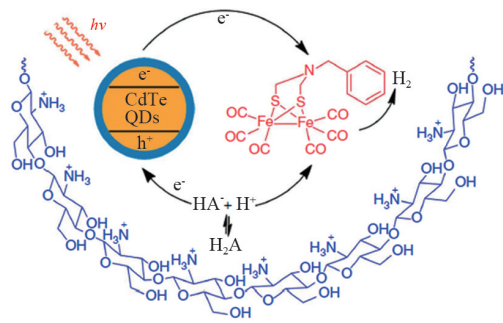


图3 氢化酶模拟化合物与量子点组装

光敏剂和电子牺牲体之间的空穴传输速率对人工光合成制氢体系的产氢效率有很大影响。希望利用量子点表面的二级配位作用来加快光敏剂和电子牺牲体之间的空穴传输速率, 从而提升体系的产氢效率。聚乙烯亚胺(PEI)具有良好的水溶性, 且其结构上丰富的一级、二级和三级氨基可在

量子点表面进行配位^[25]。因此, 向量子点/铁氢化酶模拟物人工光合成体系中引入PEI, 利用PEI与量子点间的配位作用, 促进从量子点到牺牲体的空穴转移过程^[26]。在体系中加入PEI后, 可以在CdSe量子点表面形成外配位层, 提高光敏剂与电子牺牲体之间的空穴传输速度, 将基于铁氢化酶模拟化合物的产氢TON值提升至8.36万, 这也是目前报道的基于铁氢化酶模拟化合物人工光合成产氢的最高值。综上所述, 本研究组在国际上率先突破了铁氢化酶模拟化合物稳定性差、催化效率低的瓶颈, 实现了太阳光驱动铁氢化酶模拟化合物的高效产氢, 构筑了高效、稳定、廉价的模拟酶光催化产氢体系。

2016年, 本研究组报道了通过光敏剂向[FeFe]氢化酶模拟化合物的光致电子转移过程与催化中间体[Fe^IFe⁰]在水中的质子化过程, 模拟[FeFe]氢化酶中向催化中心的电子传递与质子传递(图4)^[27]。对比分子光敏剂与量子点, 光催化产氢体系中的光致电子转移过程在热力学、动力学和传递机制上存在着显著的差异, 从而导致催化产氢活性的不同。此外, 设计的[FeFe]氢化酶模拟化合物具有良好的水溶性, 其催化中间体[Fe^IFe⁰]在水溶性体系中能直接质子化。CdSe量子点体系由于光致电子转移驱动力大, 光致电子转移速率快, 因而体系产氢TON值分别高达2.65万和1.88万。

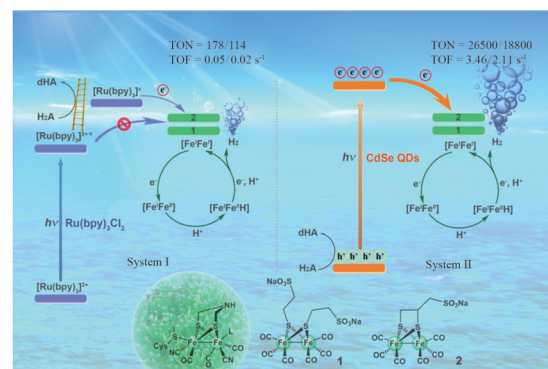


图4 [FeFe]氢化酶模拟物与CdSe QDs和Ru(bpy)₃Cl₂光催化产氢的比较

在过去10年中, [FeFe]氢化酶模拟物进展显著, 其TON值从0攀升至10⁵。而与其有类似功能

的[NiFe]氢化酶模拟物,由于异核金属合成相对困难和反应过程复杂的原因,开发仍处于起步阶段,早期报道基于其光催化的TON值仅为55。为了深入研究[NiFe]氢化酶模拟物反应过程、提升其在光催化体系中的表现,本研究组开发了一类具有[NiRu]金属中心的氢化酶模拟物(图5)^[28]。该模拟物具有与天然[NiFe]氢化酶活性中心类似的结构,并在电催化和光催化体系中表现出优越的质子还原产氢性能。这得益于一类新型的二聚中间体的生成,经过实验验证该二聚体中间体才是真正进入催化循环的催化剂。值得一提的是,通过合成手段将二聚体分离并直接构建光催化产氢体系,其效率大幅提高,在可见光驱动下催化转化速度可达 1936 h^{-1} ,实现了光催化[NiFe]氢化酶高效催化产氢体系构筑。

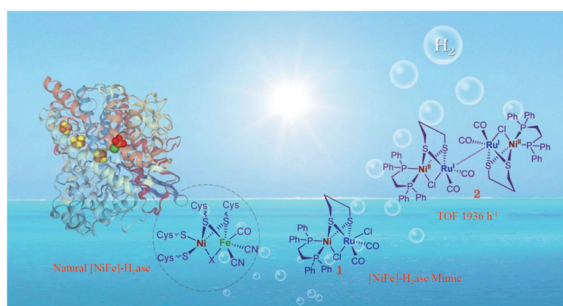


图5 [NiRu]金属中心[NiFe]氢化酶模拟物光催化构建

2 量子点/廉价金属盐人工光合成产氢体系

非贵金属催化剂具有广阔的发展前景。科学家已经发现Co、Ni、Fe的配合物能够作为产氢助催化剂;开发基于廉价金属盐的高效人工光合成体系是研究人员一直以来的夙愿。2013年,本研究组首次利用水溶性CdTe量子点和无机钴盐,成功制备了新型人工光合成制氢催化剂(图6)^[29]。可见光照射CdTe量子点和无机钴盐的水溶液可以原位生成直径10~20 nm,壳层厚度3~6 nm的空腔纳米结构。该原位制备的光催化剂经过可见光照射21 h,催化产氢效率可达 $25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$,基于量子点产氢TON值高达8.625万,是目前基于非贵金属Co

的最高催化产氢效率。光照70 h后,体系仍能维持较高的催化活性,总的产氢TON值高达21.91万。

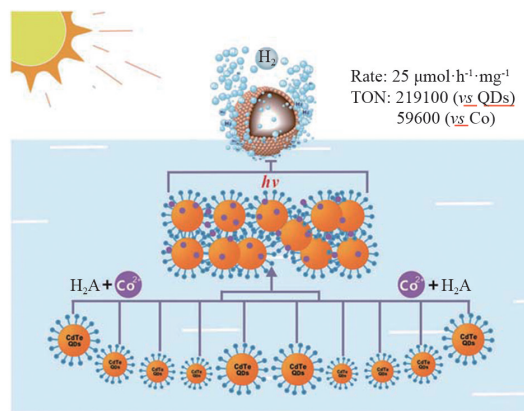


图6 水溶液中组装催化剂进行可见光催化产氢

以CdSe量子点为光敏剂、Ni盐为催化剂、异丙醇为质子源和电子牺牲体,原位制备了 $\text{Ni}_h\text{-CdSe/CdS}$ 产氢催化剂^[30-31]。可见光照射体系10 h,TON值可达1.534万。在410 nm光照下,体系光催化产氢的内量子效率可达11.2%。量子点 $\text{Ni}_h\text{-CdSe/CdS}$ 可以促进光生电子到催化剂的转移,从而提高光催化产氢效率。与此体系类似,本研究组构筑了 $\text{Ni}_h\text{-CdS}$ 量子点人工光合成制氢催化剂。最优条件下,该催化剂能高效地降解工业废料甘油,光催化产氢的效率高达 $74.6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$,相应的TON值为3.84万。410 nm光照下,体系产氢的内量子效率可达12.2%。该体系的产氢效率是已报道的光催化降解甘油水溶液产氢体系中的最高值,表明Ni掺杂是提高光催化产氢效率的关键。

通常情况下,量子点和廉价金属盐的人工光合体系都只能在酸性条件下工作,实现碱性环境下的高效产氢一直是人工光合成领域的挑战。为实现这一突破,本研究组向体系中引入了 TiO_2 作为电子中继体,从而促进光生电荷的分离以及界面迁移^[32-33]。以CdSe量子点为光敏剂, TiO_2 为电子中继体, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为催化单元,设计合成了 $\text{CdSe QDs-TiO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 三元组装体(图7)^[34]。在碱性条件下,三元组装体产氢TON值高达5.14万,产氢内量子效率可达27.4%,产氢效率比 $\text{CdSe QDs-Ni}(\text{OH})_2$ 二

元组装体提高了5倍。该体系的产氢效率可与已报道酸性条件下的最高值相媲美,表明TiO₂电子中继体的引入是提高光催化产氢效率的有效方式。

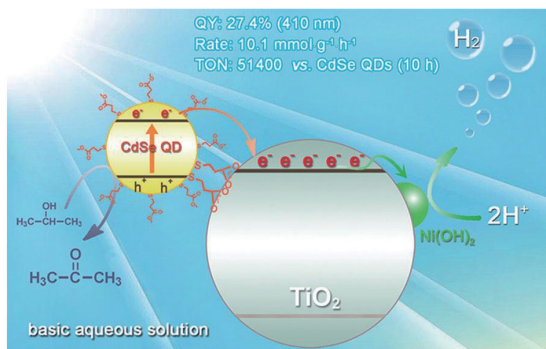


图7 Ni掺杂的量子点三元组装体光催化产氢

2017年,本课题组利用连接分子将量子点与铂纳米颗粒组装形成纳米网状结构,在保证量子点结构完整性的同时,显著增强量子点到铂颗粒的电子转移(图8)^[35]。首次结合瞬态吸收光谱和时间分辨的X-射线谱学技术探究了光敏单元和催化中心得失电子的动力学过程。研究表明,组装体中从量子点到铂颗粒的电子转移可以在皮秒时间尺度内完成,相比于扩散控制的体系有质的飞跃。基于这一优势,该体系可见光照下的产氢内量子效率约为65%,基于铂颗粒的产氢催化循环数高达 1.64×10^7 ,与自然界氢化酶的活性相媲美。

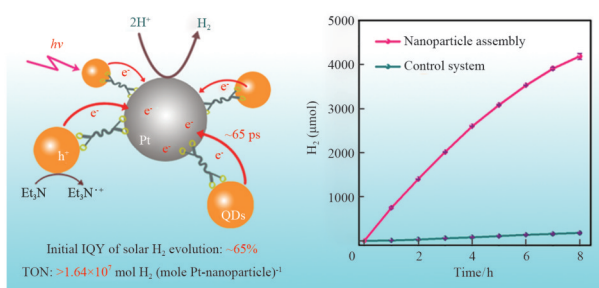


图8 量子点/催化剂组装体高效光催化产氢

目前,量子点人工光合成制氢体系特别是含Cd量子点(如CdS QDs和CdSe QDs)体系已展示出优秀的催化活性和稳定性,然而二元非镉系量子点光催化制氢的潜力有待开发。2018年,研究人员将InP二元量子点引入人工光合成制氢体系(图9)

^[36],结合最新的合成策略,成功制备了一系列形貌规整且具有不同带隙的InP量子点,实现了高效的光催化制氢,催化效率可与CdSe量子点相比拟。为了进一步提升光催化制氢效率,在InP量子点的表面覆盖了ZnS,在最优条件下,量子点制氢的TON值高达12.8万,525 nm光照的内量子效率高达31%。进一步地,结合量子点表面易修饰的特性制备了一系列有机和无机配体的InP/ZnS量子点,发现表面配体为无机硫离子的量子点光催化制氢活性显著提高,并从机理上证实量子点表面的硫离子配体作为量子点空穴传递的中继体,有效地促进了体系的电荷分离和后续的催化过程。

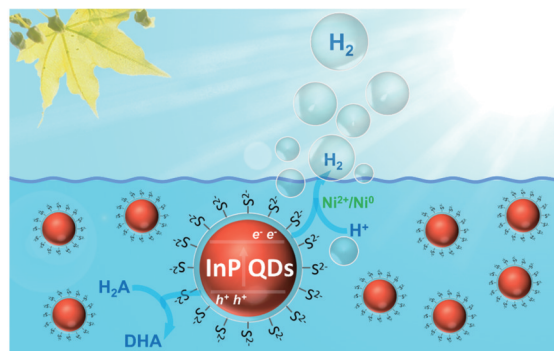
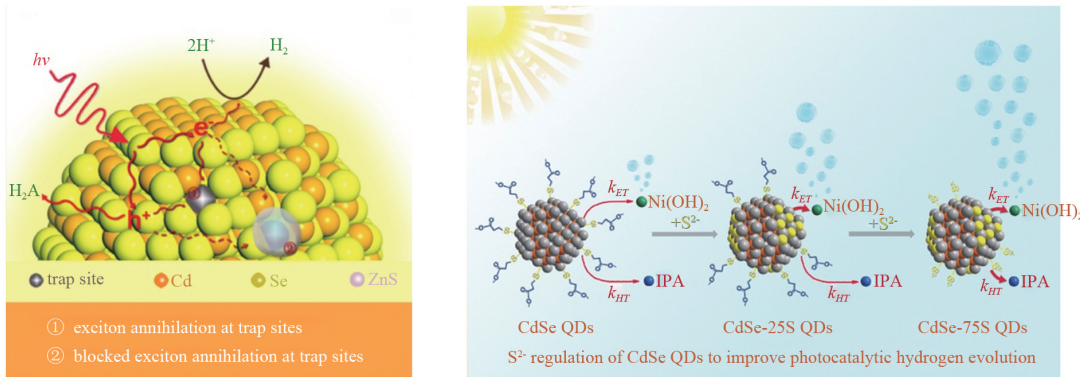


图9 非镉量子点磷化铜光催化制氢

随着研究的深入,本课题组开始研究量子点表面性质对光催化效率的影响。2018年,通过控制Cd和Se前驱体的比例制备了不同组成的CdSe量子点,以异丙醇为电子牺牲体,在可见光激发下探究了量子点表面组成对其光催化制氢活性的影响^[37]。结果表明,表面Se含量为4.9%的CdSe量子点给出最好的产氢活性。结合稳态发光光谱和时间分辨发光光谱的机理研究表明,CdSe量子点的表面组成严重影响其光生激子的行为:增加Se的含量会导致光生激子复合的概率,进而抑制光催化制氢活性的提高。2018年,在量子点表面修饰部分量的ZnS,实现了多种量子点在外加产氢助催化剂条件下的高效光催化产氢(图10(a))^[38]。当CdSe量子点表面被46%的ZnS覆盖时,其光催化产氢速率高达 $306.3 \pm 21.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$,且光照40 h的速率基本保持不变;基于CdSe量子点的产

氢TON值为 $(4.4 \pm 0.3) \times 10^5$,是目前报道的无产氢助催化剂体系的最高值。2019年,通过引入硫离子对水相合成的CdSe量子点表面进行修饰(图10(b))^[39],发现初始的硫离子生长在量子点表面晶格中,而进一步加入的硫离子以配体的形式存在量子

点表面。最优条件下,硫离子修饰的量子点光催化产氢活性提高4倍,每小时产氢转化数达到7950。研究表明,晶格硫离子更利于电子传递而配体硫离子促进了空穴的转移。



(a) 量子点自身高效光催化产氢

(b) 表面硫离子调节CdSe量子点促进光催化产氢

图10 量子点促进光催化产氢

过渡金属碳化物由于其优异的导电性及化学稳定性,近年来在催化领域引起人们的广泛兴趣。2018年,研究组通过理论和实验相结合的方式研究了Co₂C的光催化产氢性能(图11)^[40]。密度泛函理论(DFT)计算结果表明,具有优选晶面暴露的Co₂C是一类有研究前景的质子还原助催化剂。基于理论研究,设计了一种合理的方法来制备暴露优势晶面的Co₂C纳米片,并将其作为光催化体系中的产氢助催化剂。在与Co₂C纳米片偶联后,量子点的光催化产氢活性可显著提高。以CdSe/CdS QDs为例,其产氢活性提高了约10倍,速率约可高

达1.8万 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($\lambda=450 \text{ nm}$),表明具有合适形貌和晶面暴露的Co₂C可作为助催化剂,实现光催化产氢。

太阳光直接驱动水裂解释放出氢气是太阳能转化为化学能的理想反应,然而人们对光催化析氢过程背后的机理知之甚少。2020年,本研究组运用同步辐射X-射线吸收谱(XAS),追踪了催化剂前体Ni(OAc)₂经历Ni(H₂O)₆²⁺并最终在碱性条件下转变为Ni(OH)₂纳米片的过程(图12)^[41]。在真实光照反应条件下,运用原位电子顺磁共振和X-射线吸收谱,揭示出Ni(OH)₂纳米片转化为缺陷态结构[Ni_x⁰/Ni_{1-x}(OH)₂],并作为真正的催化中心参与到析

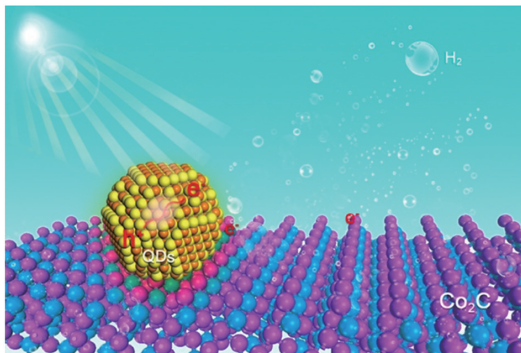


图11 金属性Co₂C促进胶体量子点的光催化产氢

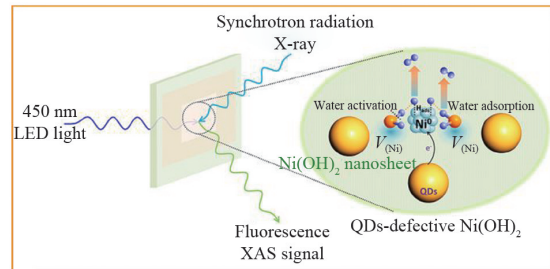


图12 揭秘量子点-3d金属离子光催化制氢过程的反应活性中心

氢反应中。最后结合 DFT 计算,揭示出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片表面上的原位形成的 Ni 空位 (V_{Ni}) 增强了 H_2O 分子的吸附和活化,与此同时生成的 Ni^0 团簇促进了质子还原过程,两者协同作用,共同促进了碱性介质中光催化析氢活性。结合 XAS 和 DFT 计算,本研究在理解结构-活性关系方面起到了实验和理论的桥梁作用,并为碱性介质中的光、电或光电化学水分解催化剂的设计提供了一个很好的范例。

探究发现,如何实现量子点与产氢助催化剂之间的紧密连接,是实现高效光催化产氢的关键。2020 年,通过连续离子层吸附的方式在 CdSe 量子点表面特异性生长 ZnS 壳层(图 13)^[42],并通过选择性阳离子交换的方式,将 ZnS 壳层中部分 Zn^{2+} 交换为具有助催化产氢性能的廉价金属离子 (M^{2+}),如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等。其中各项异性的 ZnS 不仅可以钝化 CdSe 量子点表面缺陷位点、抑制光生激子的复合,还作为一个理想的助催化剂锚合结构单元。该类型量子点表现出优异的光催化产氢活性。以 $\text{CdSe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 为例,在 6 mL 反应体系中光照 172 h 可产生约 880 mL (~3.93 万 mmol) 的 H_2 ,对于量子点的 TON 值高达 60 万,为多功能光催化剂的设计策略和制备方法提供了新的实践依据。

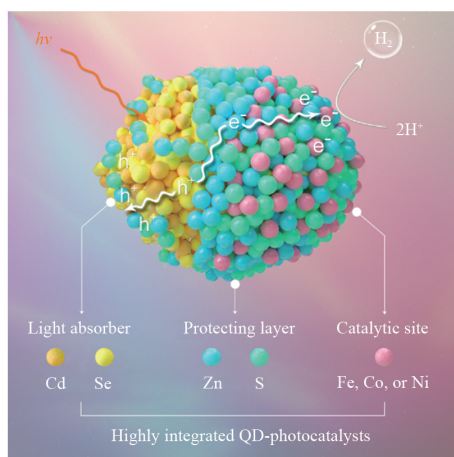


图 13 阳离子交换法集成多能量量子点光催化产氢

3 量子点敏化光阴极

1972 年,日本科学家发现了 TiO_2 的光催化效应,揭开了人们利用半导体材料分解水制氢、制氧

的研究序幕,开辟了一条人工光合成新途径^[43]。此外,科学家也发现量子点能提供新型的方法,捕获太阳能并转换为 H_2 ,然而已报道的性能优异的量子点产氢体系都存在大量的电子牺牲体。为避免使用牺牲体试剂并以环境友好的方式产氢,光电化学是一种理想的方式,即将太阳能的收集和水的还原集中在一个简单的光电极上。光化学电池包括光阴极和光阳极,电子和空穴迁移到相应电极上产生 H_2 和 O_2 。量子点敏化光阴极的光电流来源于量子点到 n 型半导体导带的光生电子转移。相反地,敏化光阴极是将量子点价带的光生空穴注入到 p 型半导体的价带上,与光生电子分离。光生电子迁移到溶液中发生还原反应,如果电解质溶液中含有质子,就会还原质子产生 H_2 ,这就是光阴极产氢的基本过程^[44-47]。

基于光阴极产氢的原理,使用 NiO 作为空穴传输半导体,设计了一个简单、高效和稳定的量子点敏化光阴极产氢体系(图 14)^[48]。通过巯基乙酸将 CdSe 量子点组装到 p 型半导体 NiO 上构筑光阴极,该光电体系不需要电子牺牲剂、助催化剂、保护层以及缓冲溶液。在可见光的照射下,−0.1 V (相对于标准氢电极为参考,vs NHE) 的偏压下能够产生 $-60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的光电流。光阴极可稳定工作 45 h,产氢法拉第效率(实际产氢/理论产氢的百分比)接近 100%。稳定性和法拉第效率均是当时报道的敏化光阴极产氢体系的最高值。

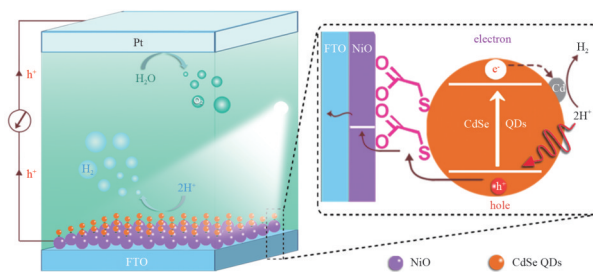


图 14 CdSe 量子点光阴极高效产氢

有研究表明,量子点到催化剂活性位点的光诱导电子转移可以快速发生,而空穴迁移的速率比电子转移低 2~4 个数量级^[49]。因此,在量子点人工光合成产氢体系中空穴迁移是效率决定步骤(图 15

(a)。为进一步提升量子点光阴极的产氢效率,希望引入空穴传输分子以促进光生空穴的界面迁移。吩噻嗪由于其不吸收可见光、优异的给电子能力以及合适的轨道能级,被认为是理想的空穴转移分子。因此,向量子点光阴极体系中引入吩噻嗪分子,作为空穴捕获和传输分子,进一步提高其分解

水产氢的效率^[50]。研究发现,吩噻嗪分子修饰的量子点光阴极在可见光照射、 -0.1 V (vs NHE)的偏压下电流密度、光电转换效率和光解水制氢效率分别达 $-180\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、10.3% 和 $3000\ \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,是不含吩噻嗪分子体系的2.5倍。

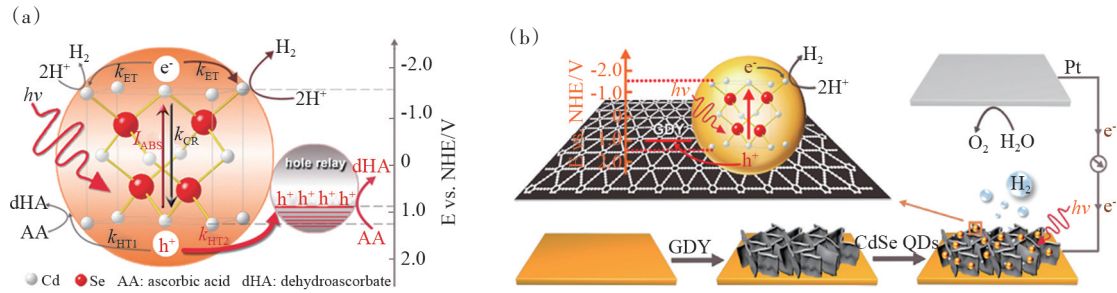


图15 空穴传输层修饰量子点敏化光阴极

石墨炔拥有很强的 π 共轭结构,是一种新型的二维碳纳米材料^[51-52],其空穴迁移率和导电性与单晶硅相似。考虑到CdSe量子点的价带位置比石墨炔更正,光生空穴从量子点注入石墨炔是热力学允许的。因此,利用石墨炔作为空穴传输材料修饰光阴极,构筑光电化学产氢体系(图15(b))^[53]。该体系在300 W 氙灯的照射下, 0 V (vs NHE)偏压下能够产生 $-70\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的光电流, -0.2 V (vs NHE)偏压下产氢速率达到2.7万 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,产氢活性持续12 h,并保持稳定运行,法拉第效率达95%。

2019年,本课题组利用空气等离子体对石墨炔的表面进行处理,制备出了超亲水石墨炔电极(图16)^[54]。研究发现超亲水石墨炔电极具有更优异的催化活性。此外,利用静电组装的方法,将超薄的CoAl双金属氢氧化物(LDH)吸附到超亲水石墨炔上,该电极达到 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的催化电流密度时,过电位仅为258 mV,在300 mV的过电位下,其催化转换频率达到 $0.6\ \text{s}^{-1}$ 。DFT计算表明,超亲水的石墨炔具有更负的电荷密度,与催化剂之间具有更强的相互作用;同时能够吸引水分子到催化剂的周围,促进催化剂与电解液界面质子/电子的迁移。此外该方法可用于构筑超亲水CoAl-LDH/GDY/Bi-VO₄光阳极,改善其光电催化性能。

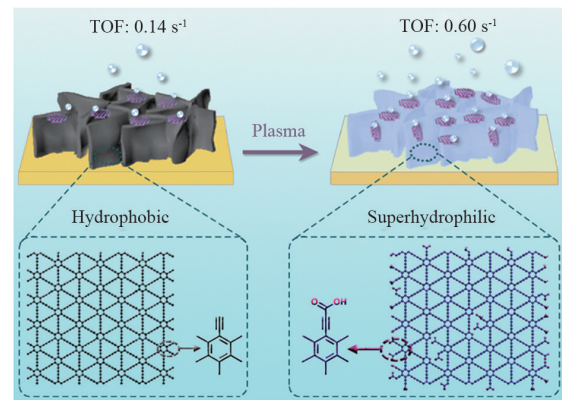


图16 超亲水石墨炔提升水氧化催化活性

为了实现电极界面间可控的载流子分离和传输过程,利用配体作用将能够形成II型能级结构的CdSe和CdTe量子点组装在一起,构筑了一种“手拉手”的量子点组装体(图17)^[55]。该结构大大缩短并保持了粒子间较近的距离,增加了2种材料间的电子耦合,从而保证了电极界面间超快的电荷转移过程的发生。而且CdSe和CdTe量子点均与NiO电极表面直接接触,有效地促进了光生空穴的有序迁移。此外,2种量子点的共存可以将体系的光吸收范围扩展到绿光区域,覆盖大部分太阳辐照光谱。得益于上述优点,该体系与相同条件下单量子点敏化的光阴极、核壳量子点敏化光阴极以及无序分

布在电极表面的2种量子点共敏化的光阴极相比, 具有显著提高的光电催化性能。

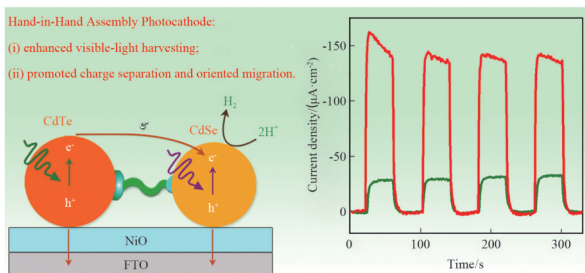


图17 量子点组装体敏化光阴极结构示意图及最优条件下的光电流响应曲线

借鉴自然界光合作用实现质子还原产氢、化学键的构筑, 本研究组率先通过“放氢交叉偶联”新反应实现了人工光合成制氢耦合可见光催化有机转

换^[56]。如图18(a)所示, 以曙红和水溶性石墨烯负载的水合二氧化钌纳米复合材料作为光敏剂和催化剂, 实现了N-芳基四氢异喹啉与吲哚、亚磷酸酯、丙二酸二烷基酯等的交叉偶联, 直接构建了新型的碳-碳键和碳-磷键, 并将脱除的电子和质子高效催化转化为H₂放出^[57]。与文献中广泛报道的交叉脱氢偶联反应不同, “放氢交叉偶联反应”无需氧化剂的参与, 反应唯一的副产物为氢气, 是一类理想的原子经济性反应。利用放氢交叉偶联反应, 2016年, 有研究采用光催化和钴催化相结合的策略, 在温和条件下实现了苯环C-H键的一步氨基化和羟基化(图18(b))^[58]。在没有牺牲性氧化剂存在下, 利用这个双催化体系, 在常温常压下高效高选择性地由苯和NH₃一步合成苯胺, 苯和水一步合成苯酚, 唯一副产物为H₂。

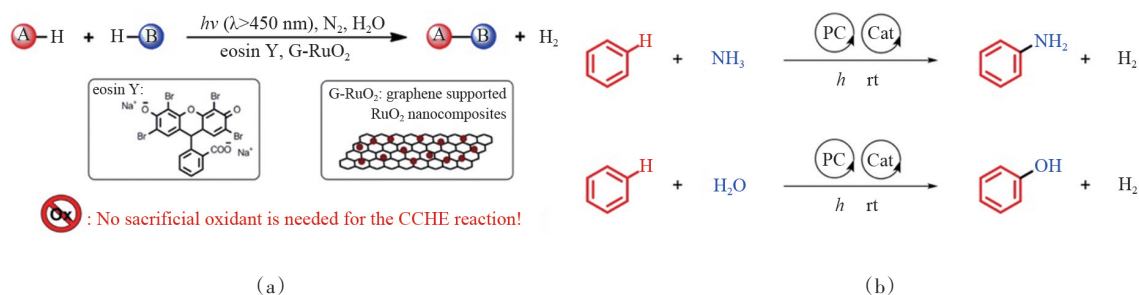


图18 放氢交叉偶联反应

量子点作为光催化剂在多种领域得到了广泛应用。量子点的量子限制效应、丰富的表面属性、高比表面积、强烈的可见光区吸收以及低成本等特点是光催化有机合成反应转化的理想选择^[59-61]。2014年, 有研究利用CdSe量子点的可见光催化体

系, 在没有牺牲体和外加氧化剂存在的条件下, 实现了多种巯基化合物等当量地转化为二硫化物和分子H₂(图19(a))^[62]。加入极少量的二价镍盐, 体系的效率和转化率都会显著地提高。镍盐加速了质子的还原, 从而加快了激发态量子点回到基态

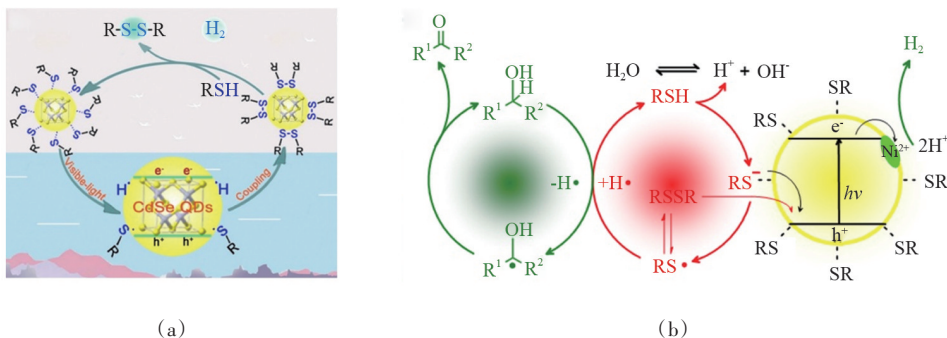


图19 量子点光催化有机合成

的循环过程。2017年,有研究利用巯基乙酸保护的溶胶 CdSe 量子点作为光敏剂,镍盐作为产氢催化剂,实现了一系列苯醇的脱氢反应(图 19(b))^[63]。无需任何电子牺牲剂、外部助催化剂、氧化剂,即可实现高效、高选择性转化,得到相应的醛酮化合物,唯一副产物是 H₂。

通过太阳能驱动 CO₂ 还原生成有用的燃料或有价值的化学品,长期受到广泛关注^[64]。然而,传统的光催化 CO₂ 还原体系效率较低,同时需要消耗大量的牺牲性试剂。2019年,本研究组首次实现了可见光照下 CO₂ 的高效还原与有机转化的偶联(图 20)^[65]。实验证明,当以三乙胺为牺牲试剂时, CdSe/CdS 量子点可以实现 CO₂ 向 CO 的转化。随后,当 CO₂ 还原与 1-苯基乙醇向频哪醇转化反应偶联时,体系可以达到很高的效率。同时,1-苯基乙醇的苯环上具有给电子性取代基时,生成频哪醇的产率高达 98%。机理研究表明,氧化半反应释放的质子及电子参与到 CO₂ 还原反应中,该体系为实现高效的太阳能向化学能转化提供了新思路。

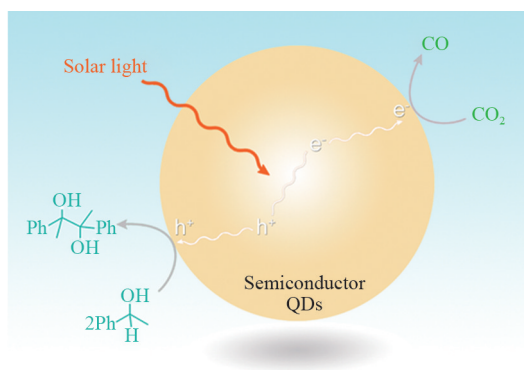


图 20 可见光催化 CO₂ 还原耦合有机转化

4 结论

目前,通过人工光合成的方法,一系列高效、稳定的光催化产氢体系已经被建立,实现了太阳能向氢能的转化,同时为解决人类面临的能源危机和环境问题提供了坚实基础。其中以量子点为光敏单元构筑的人工光合成产氢体系展示出超凡特性。这主要体现在 2 个方面:通过配体对量子点的表面

修饰实现光生电子的高效迁移以及对光生空穴的有效捕获,提高了人工光合成产氢效率;此外,通过量子点对光电极进行修饰,在不借助电子牺牲体的条件下实现高效、稳定的人工光合成产氢。但是由于建立完整的分解水体系的复杂性,相比于人工光合成产氢体系,产氧体系的相关研究尚未取得突破性进展。设计高效、稳定的人工光合成产氧体系可借鉴产氢体系的研究思路,结合产氢体系构建完整的人工光合成全解水体系,实现太阳能到化学能的高效转化。

参考文献 (References)

- [1] Armaroli N, Balzani V. The future of energy supply: Challenges and opportunities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(1/2): 52-66.
- [2] Gray H B. Powering the planet with solar fuel[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(1): 7.
- [3] Zhang J, Chen Y, Wang X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: Synthesis, functionalization, and applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11): 3092-3108.
- [4] Ran J R, Zhang J, Yu J G, et al. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7787-7812.
- [5] Barber J. Photosynthetic energy conversion: Natural and artificial[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 185-196.
- [6] Esswein A J, Nocera D G. Hydrogen production by molecular photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(10): 4022-4047.
- [7] Ciamician G. The photochemistry of the future[J]. *Science*, 1912, 36(926): 385-394.
- [8] Wang D A, Hisatomi T, Takata T, et al. Core/Shell photocatalyst with spatially separated co-catalysts for efficient reduction and oxidation of water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(43): 11252-11256.
- [9] Wang X, Xu Q, Li M R, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an alpha-beta phase junction on Ga₂O₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(52): 13089-13092.
- [10] Ohno T, Bai L, Hisatomi T, et al. Photocatalytic water

- splitting using modified GaN:ZnO solid solution under visible light: Long-time operation and regeneration of activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(19): 8254–8259.
- [11] Maeda K, Xiong A, 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, 49(24): 4096–4099.
- [12] Frischmann P D, Mahata K, Wuerthner F. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(4): 1847–1870.
- [13] Han Z, Qiu F, Eisenberg R, et al. Robust photogeneration of H₂ in water using semiconductor nanocrystals and a nickel catalyst[J]. *Science*, 2012, 338(6112): 1321–1324.
- [14] Brown K A, Wilker M B, Boehm M, et al. Characterization of photochemical processes for H₂ production by CdS nanorod–FeFe hydrogenase complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(12): 5627–5636.
- [15] Frey M. Hydrogenases: Hydrogen-activating enzymes[J]. *Chembiochem*, 2002, 3(2/3): 153–160.
- [16] Yu T, Zeng Y, Chen J, et al. Exceptional dendrimer-based mimics of diiron hydrogenase for the photochemical production of hydrogen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(21): 5631–5635.
- [17] Wang F, Wang W G, Wang X J, et al. A highly efficient photocatalytic system for hydrogen production by a robust hydrogenase mimic in an aqueous solution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(14): 3193–3197.
- [18] Li C B, Li Z J, Yu S, et al. Interface-directed assembly of a simple precursor of [FeFe]-H₂ ase mimics on CdSe QDs for photosynthetic hydrogen evolution in water[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(9): 2597–2602.
- [19] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, et al. Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 511.
- [20] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. Contrast viscosity changes upon photoirradiation for mixtures of poly(acrylic acid)-based α -cyclodextrin and azobenzene polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(7): 2226–2227.
- [21] Wang F, Liang W J, Jian J X, et al. Exceptional poly(acrylic acid)-based artificial [FeFe]-hydrogenases for photocatalytic H₂ production in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(31): 8134–8138.
- [22] Knoerzer P, Silakov A, Foster C E, et al. Importance of the protein framework for catalytic activity of FeFe-hydrogenases[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2012, 287(2): 1489–1499.
- [23] Wu S Z, Zeng F, Zhu H P, et al. Energy and electron transfers in photosensitive chitosan[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2048–2049.
- [24] Jian J X, Liu Q, Li Z J, et al. Chitosan confinement enhances hydrogen photogeneration from a mimic of the diiron subsite of [FeFe]-hydrogenase[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2695.
- [25] Liang W J, Wang F, Wen M, et al. Branched polyethylenimine improves hydrogen photoproduction from a CdSe quantum dot/FeFe-hydrogenase mimic system in neutral aqueous solutions[J]. *Chemistry*, 2015, 21(8): 3187–3192.
- [26] Wen M, Li X B, Jian J X, et al. Secondary coordination sphere accelerates hole transfer for enhanced hydrogen photogeneration from [FeFe]-hydrogenase mimic and CdSe QDs in water[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29851.
- [27] Jian J X, Ye C, Wang X Z, et al. Comparison of H₂ photogeneration by [FeFe]-hydrogenase mimics with CdSe QDs and Ru(bpy)₃Cl₂ in aqueous solution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 2083–2089.
- [28] Wang X Z, Meng S L, Xiao H, et al. Identifying a real catalyst of [NiFe]-hydrogenase mimic for exceptional H₂ photogeneration[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(42): 1–6.
- [29] Li Z J, Li X B, Wang J J, et al. A robust "artificial catalyst" in situ formed from CdTe QDs and inorganic cobalt salts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 465–469.
- [30] Li Z J, Wang J J, Li X B, et al. An exceptional artificial photocatalyst, Ni_n-CdSe/CdS Core/Shell Hybrid, made in situ from CdSe quantum dots and nickel salts for efficient hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(45): 6613–6618.
- [31] Li Z J, Fan X B, Li X B, et al. Visible light catalysis-assisted assembly of Ni_n-QD hollow nanospheres in situ via hydrogen bubbles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(23): 8261–8268.

- [32] Chen X. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(8): 839–851.
- [33] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891–2959.
- [34] Yu S, Li Z J, Fan X B, et al. Vectorial electron transfer for improved hydrogen evolution by mercaptopropionic-acid-regulated CdSe quantum dots TiO₂ Ni(OH)₂ assembly[J]. ChemSusChem, 2015, 8(4): 642–649.
- [35] Li X B, Gao Y J, Wang Y, et al. Self-assembled framework enhances electronic communication of ultrasmall-sized nanoparticles for exceptional solar hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4789–4796.
- [36] Yu S, Fan X B, Wang X, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution with ligand engineered all-inorganic InP and InP/ZnS colloidal quantum dots[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4009.
- [37] Huang M Y, Li X B, Gao Y J, et al. Surface stoichiometry manipulation enhances solar hydrogen evolution of CdSe quantum dots[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(14): 6015–21.
- [38] Gao Y J, Li X B, Wu H L, et al. Exceptional catalytic nature of quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution without external cocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(33): 1801769.
- [39] Fan X B, Yu S, Wang X, et al. Susceptible surface sulfide regulates catalytic activity of CdSe quantum dots for hydrogen photogeneration[J]. Advanced Materials, 2019, 31(7): 1804872.
- [40] Guo Q, Liang F, Gao X Y, et al. Metallic Co₂C: A promising Co-catalyst to boost photocatalytic hydrogen evolution of colloidal quantum dots[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(7): 5890–5895.
- [41] Wang Y, Ma Y, Li X B, et al. Unveiling catalytic sites in a typical hydrogen photogeneration system consisting of semiconductor quantum dots and 3d-metal ions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(10): 4680–4689.
- [42] Gao Y J, Li X B, Wang X Z, et al. Site- and spatial-selective integration of non-noble metal ions into quantum dots for robust hydrogen photogeneration[J]. Matter, 2020, 3(2): 571–585.
- [43] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.
- [44] Wang Z, Shakya A, Gu J, et al. Sensitization of p-GaP with CdSe quantum dots: Light-stimulated hole injection[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9275–9278.
- [45] Chitambar M, Wang Z, Liu Y, et al. Dye-sensitized photocathodes: Efficient light-stimulated hole injection into p-GaP under depletion conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(25): 10670–10681.
- [46] Moriya M, Minegishi T, Kumagai H, et al. Stable hydrogen evolution from CdS-Modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(10): 3733–3735.
- [47] Wu H L, Li X B, Tung C H, et al. Recent advances in sensitized photocathodes: From molecular dyes to semiconducting quantum dots[J]. Advanced Science, 2018, 5(4): 1700684.
- [48] Liu B, Li X B, Gao Y J, et al. A solution-processed, mercaptoacetic acid-engineered CdSe quantum dot photocathode for efficient hydrogen production under visible light irradiation[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(5): 1443–1449.
- [49] Gimbert-Suriñach C, Albero J, Stoll T, et al. Efficient and limiting reactions in aqueous light-induced hydrogen evolution systems using molecular catalysts and quantum dots[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(21): 7655–7661.
- [50] Li X B, Liu B, Wen M, et al. Hole-accepting-ligand-modified CdSe QDs for dramatic enhancement of photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution by solar energy[J]. Advanced Science, 2016, 3(4): 1500282.
- [51] Li G, Li Y, Liu H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. Chemical Communications, 2010, 46(19): 3256–3258.
- [52] Li J, Gao X, Zhu L, et al. Graphdiyne for crucial gas involved catalytic reactions in energy conversion applications[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(5): 1326–1346.
- [53] Li J, Gao X, Liu B, et al. Graphdiyne: A metal-free material as hole transfer layer to fabricate quantum dot-sensitized photocathodes for hydrogen production[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(12): 3954–3957.
- [54] Li J, Gao X, Li Z, et al. Superhydrophilic graphdiyne ac-

- celerates interfacial mass/electron transportation to boost electrocatalytic and photoelectrocatalytic water oxidation activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(16): 1808079.
- [55] Wu H L, Li X B, Wang Y, et al. Hand-in-hand quantum dot assembly sensitized photocathodes for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(45): 26098–26104.
- [56] Chen B, Wu L Z, Tung C H. Photocatalytic activation of less reactive bonds and their functionalization via hydrogen-evolution cross-couplings[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(10): 2512–2523.
- [57] Meng Q Y, Zhong J J, Liu Q, et al. A cascade cross-coupling hydrogen evolution reaction by visible light catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(51): 19052–19055.
- [58] Zheng Y W, Chen B, Ye P, et al. Photocatalytic hydrogen-evolution cross-couplings: Benzene C–H amination and hydroxylation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32): 10080–10083.
- [59] Li X B, Tung C H, Wu L Z. Semiconducting quantum dots for artificial photosynthesis[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(8): 160–173.
- [60] Huang C, Li X B, Tung C H, et al. Photocatalysis with quantum dots and visible light for effective organic synthesis[J]. *Chemistry*, 2018, 24(45): 11530–11534.
- [61] Li X B, Tung C H, Wu L Z. Quantum dot assembly for light-driven multielectron redox reactions, such as hydrogen evolution and CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(32): 10804–10811.
- [62] Li X B, Li Z J, Gao Y J, et al. Mechanistic insights into the interface-directed transformation of thiols into disulfides and molecular hydrogen by visible-light irradiation of quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(8): 2085–2089.
- [63] Zhao L M, Meng Q Y, Fan X B, et al. Photocatalysis with quantum dots and visible light: Selective and efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds through a radical relay process in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(11): 3020–3024.
- [64] Wu H L, Li X B, Tung C H, et al. Semiconductor quantum dots: An emerging candidate for CO₂ photoreduction[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1900709.
- [65] Guo Q, Liang F, Li X B, et al. Efficient and selective CO₂ reduction integrated with organic synthesis by solar energy[J]. *Chem*, 2019, 5(10): 2605–2616.

Progress of quantum dot artificial photosynthesis for hydrogen production

WANG Jinghao, NAN Xiaolei, WU Haolin, LI Xubing, CHEN Bin, TONG Zhenhe*, WU Lizhu*

Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Artificial photosynthetic hydrogen evolution is a promising way for solar-to-fuel conversion, which is considered as an important means to solve human energy crisis and environmental pollution. This article reviews the progress of quantum dot artificial photosynthesis hydrogen evolution system, focusing on the analysis of hydrogen evolution efficiency, including quantum dots with hydrogenase mimics, transition metal, and sensitized photocathodes. Specifically, we point out that the capture of photogenerated charges (electrons and holes) plays a pivotal role in improving hydrogen evolution efficiency, and look forward to the development direction of artificial photosynthesis.

Keywords artificial photosynthesis; quantum dots; hydrogen gas; water splitting ●



(责任编辑 王志敏)