

光电催化分解水和还原 CO₂ 研究进展

丁春梅, 姚婷婷, 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 介绍了光电催化(PEC)分解水和还原 CO₂ 的基本原理、研究进展。探讨了提高 PEC 效率的关键策略, 主要包括通过能带调控、形貌控制和敏化提高光吸收, 通过助催化剂促进表面反应, 以及通过构建局部偶极或异质电场、形貌调控和界面修饰促进电荷分离与传输等。

关键词 光电催化分解水; CO₂ 还原; 光吸收; 电荷分离; 助催化剂; 界面

现今人类面临着全球性问题——环境污染、生态破坏和化石资源的过度使用等, 迫切需要开发利用具有环境友好、可再生、可存储及使用经济性等优势的可再生能源。太阳为人类提供了无限可持续的能量, 将太阳能通过有效方式转化和存储为化学燃料, 将带来极大的经济、环境和社会影响。太阳能分解水制氢或 CO₂ 转化, 是太阳能-化学能转化的重要方式。植物就是将太阳能转化利用的能工巧匠, 它们通过光合作用储备丰富的物质和能量。人们期望通过模拟自然进行人工光合作用, 以半导体等吸光材料捕获太阳能进行水分解或 CO₂ 还原反应, 这也是太阳能转化利用中的“圣杯”式过程^[1]。

1972年, Fujishima 等^[2]发现二氧化钛(TiO₂)电极在光辅助下可以大幅降低分解水所需的电能, 将太阳能转化为氢能存储起来。1978年, Halmann 等^[3]成功地采用 p-GaP 光阴极将 CO₂ 催化转化为 HCOOH、CH₃OH 等化学品, 揭开了 PEC 转化太阳能制备太阳能燃料研究的序幕。这一领域具有美好的前景和重要的战略意义, 但其面临的科学问题也非常复杂。

1 光电催化概述

PEC 体系可以看作光催化和电化学的耦合体系, 它采用薄膜半导体光电极作为吸光的主体, 空

收稿日期: 2020-09-01; 修回日期: 2020-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21872141, 21633010); 中国科学院大连化学物理研究所科技创新基金项目(DICP ZZBS201710, DICP ZZ-BS201809); 中国科学院洁净能源创新研究院合作基金项目(DNL201911); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA21090102); 辽宁省自然科学基金博士启动基金项目(20180540014)

作者简介: 丁春梅, 副研究员, 研究方向为光电催化制备太阳能燃料, 电子信箱: cmding@dicp.ac.cn; 李灿(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为催化材料、催化反应和光谱表征, 电子信箱: canli@dicp.ac.cn

引用格式: 丁春梅, 姚婷婷, 李灿. 光电催化分解水和还原 CO₂ 研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 75-84; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.008

穴和电子分别到达阳极和阴极表面,参与水氧化和质子(或 CO_2)还原反应^[4]。PEC系统主要包括单一光阳极系统、单一光阴极系统及光阴极-光阳极双光电极系统(图1)。n型半导体通常用作光阳极,当与溶液接触时,表面能级通常向上弯曲,有利于光生空穴向电极表面和光生电子向体相的迁移,空穴在电极表面参与氧化反应(图1(a))。反之,p型

半导体常被用作光阴极使用(图1(b))。另外,在n型光阳极和p型光阴极组成的双光电极体系中(图1(c)),多数载流子在光生电场或外加偏压的驱动下通过外电路流向对电极,而各自的光生少数子则向电极表面迁移参与表面反应,这与自然光合作用中的Z-scheme体系极其类似^[5]。

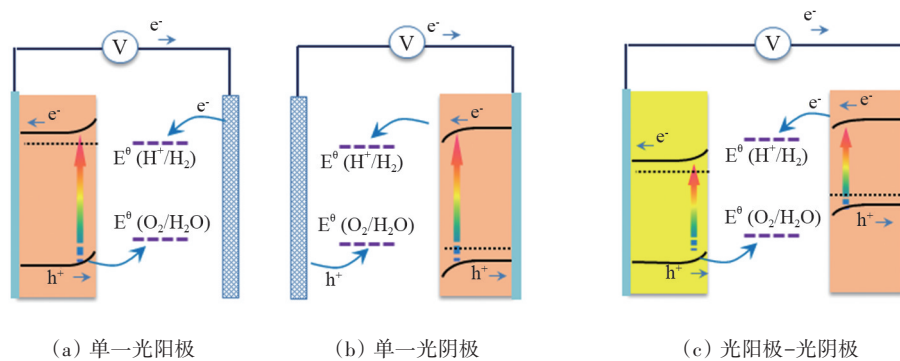


图1 PEC分解水示意

PEC体系具有独特的优势:(1) 电极/溶液界面处的电场可促进光生电荷分离,使光生电荷形成单向迁移,降低电荷复合;(2) 可以通过2个电极间电势差或外加偏压辅助电荷分离,使很多热力学上不满足分解水(或还原 CO_2)的材料在偏压辅助下可用于PEC体系;(3) 氧化和还原反应在空间上分离,可通过离子传导膜隔开,氧化和还原产物分别在阳极和阴极上析出,避免了逆反应和产物的后续分离。此外,还可将光伏电池和光电极材料通过欧姆接触连接(图2(a)和(b)),利用光伏电池产生的光生电压辅助PEC反应。也可将光伏电池与电催

化剂直接通过欧姆接触连接,太阳能发电耦合电催化水分解反应(图2(c)),这种体系本质上不是光电催化,但是仍可看作是太阳能-化学能转化的过程。叠层Si电池和Co/Ni基电催化剂耦合体系太阳能转化为氢能效率(STH)可达16%^[6];利用III-V族GaInAs/GaInP光伏-光阴极叠层吸光结构,用 RuO_4 和Rh分别作为水氧化和质子还原助催化剂,STH可达19.3%^[7]。光伏电池辅助的体系效率较高,但是材料通常不稳定且环境不友好,成本也比较高,因此规模化应用仍有很多问题。

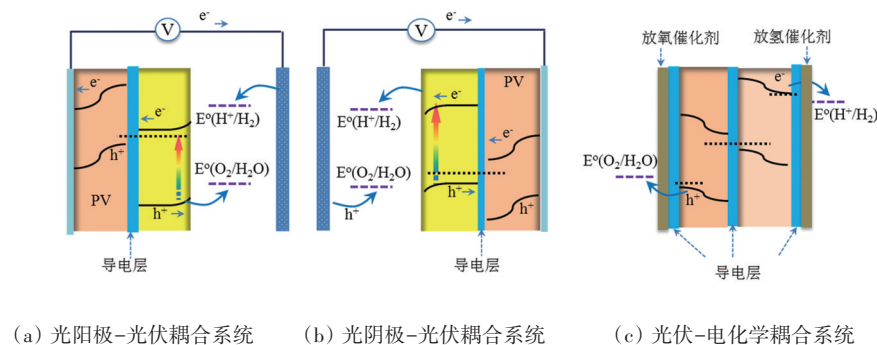


图2 3种耦合系统的能带示意

2 PEC体系重要参数和提升性能的策略

太阳能转化效率是衡量光化学转化系统的关键参数之一。国际评估结果表明,当 $STH > 10\%$ 时,PEC分解水才可能实现工业化并和现有制氢工业竞争。目前,基于单一半导体光电极的 STH 通常仍在 3% ^[8-9],距工业化目标仍比较远。主要问题在于电极吸光有限,表面反应过电位(即反应发生需要的外加电位偏离平衡电位的值)高且动力学缓慢,载流子复合严重等。此外,光电极的稳定性也是PEC研究的重要问题之一。从太阳光照射电极直到产物生成,光生载流子的产生、分离、传输和参与表面反应的过程就像接力赛, STH 受多个因素影响:

$$STH = \eta_{\text{光吸收}} \times \eta_{\text{光生电荷分离}} \times \eta_{\text{电荷注入表面反应}}$$

式中, $\eta_{\text{光吸收}}$ 为光吸收效率(即光电极受光激发产生光生电荷的效率), $\eta_{\text{光生电荷分离}}$ 为光生电荷的分离效率, $\eta_{\text{电荷注入表面反应}}$ 为光生电荷参与表面催化反应而被利用的效率。

以下将分别针对光吸收、光生电荷分离和传输以及光生电荷注入表面反应等方面,讨论提高太阳能转化效率的策略。

2.1 提高光吸收

太阳光可见光区的能量约占 50% ,能量大于其带隙宽度的光子可被半导体吸收产生光生电子和空穴。PEC分解水系统理论最高 STH 效率(STH_{max})和光电流(J_{max})由吸光材料的带隙宽度来决定,图3所示为大气质量1.5G(air mass 1.5 global,简称为

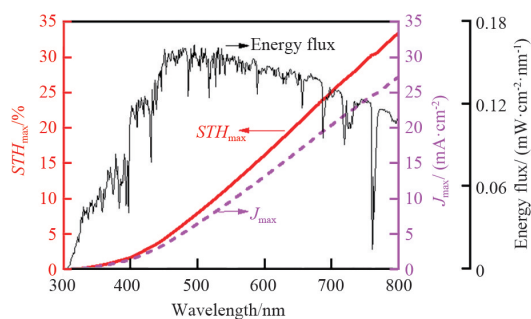


图3 AM 1.5G 太阳光的功率密度分布以及该标准太阳光照射下不同吸收带边光电极的 STH_{max} 和 J_{max}

AM 1.5G)太阳光的功率密度分布以及该标准太阳光照射下不同吸收带边光电极的 STH_{max} 和 J_{max} :半导体带隙越窄, STH_{max} 越高。但是窄带隙材料产生的光生电子/空穴的还原/氧化能力较低,难以完成水的分解反应。因此,需同时考虑吸光性能和光生电荷能量高低2个方面,开发新型宽光谱响应的光电极材料。

可通过能带调控、形貌控制、敏化等途径,改善现有某些材料的吸光性能。首先,掺杂是调控半导体带隙宽度、带边位置以及材料导电性质的有效策略。例如,可通过掺杂N、S等元素改变半导体价带能级、掺杂其他元素引入缺陷态能级或氢化处理引入低价态物种等。半导体氧化物的价带主要由 O_{2p} 轨道决定,通过N掺杂,可使其价带位置升高,带隙宽度减小。但是,掺杂会导致缺陷增多,使得复合中心数量增多;因此,掺杂元素的选择以及掺杂量的优化对于光电极性能的改善起着重要作用。其次,特殊的电极形貌(例如纳米线/管/棒阵列结构)可以增加光的吸收和利用^[10]。在Si电极研究中,为减少光反射,提高光吸收,通常通过刻蚀等手段制备出纳米线阵列或多孔结构^[11]。文献报道,纳米螺旋柱阵列结构的 WO_3 电极可增加光的散射,提高光的吸收利用^[12]。另外,染料、量子点、等离子(plasma)敏化等策略也可有效提高光吸收和利用^[13]。

2.2 促进表面反应

电荷注入表面反应的效率是影响电极PEC效率的一个关键因素。光生电荷传输到电极表面后,若不能很快被表面反应捕获,则会造成积累和复合。以水氧化反应为例,它是2分子水参与的4电子转移过程,水的氧化反应动力学过程比较慢,且水的活化解离也需要很大的过电位;在半导体的表面负载有效的电催化剂,可有效降低表面反应过电位。关于光阳极表面水氧化助催化剂(cocatalyst)的研究在2009年才被广泛关注^[14]。如图4^[5]所示, $BiVO_4$ 电极表面负载CoB₁助催化剂后,光电流明显提高,起始电位(也称开启电位,即光电极开始有光电响应时对应的电位)负移330 mV,电极稳定性明显提高,最终在0.3 V(接近理论最低值)的小偏压下就能实现PEC分解水^[15]。酸性条件下,应用较多

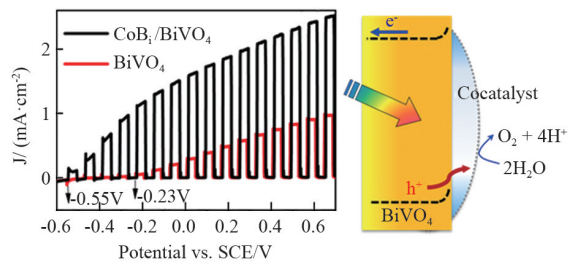


图4 BiVO₄和CoB/BiVO₄光阴极在硼酸钠缓冲液(pH值为9)中的电流密度-电压曲线及电极-溶液界面示意^[15]

的水氧化助催化剂为IrO_x^[16];中性和弱碱性条件下,应用较多的包括FeOOH^[17]、CoPi^[18-19]、NiOOH^[20]、Co-Bi^[15]等,强碱性环境中应用较多的为CoO_x^[21]、NiO_x^[22]等。分子催化剂在光电极表面的应用也逐渐引起广泛关注^[23]。总之,助催化剂可以提高光电流、降低过电位、促进载流子传输和表面催化剂反应,还可对电极进行物理化学防护,抑制电极光腐蚀。助催化剂可以是具有高密度活性位和较好传质能力的无定形结构,也可以是结晶但具有良好载流子传导能力的致密层。文献报道,p⁺n-Si光阴极表面修饰Co₃O₄/Co(OH)₂双相催化剂后显示出较高的活性,其中无定形且容易发生相变的Co(OH)₂层提供了高密度的反应活性位,而Co₃O₄层具有致密、结构稳定且离子难以透过的结晶态结构,可以保护Si电极免受溶液腐蚀^[24]。

2.3 促进电荷分离和传输

光生载流子从产生到参与表面反应,必须经历多区域、多种形式的分离和传输过程,才能避免被复合。电荷分离效率是影响PEC效率的关键因素。n型半导体与电解液接触时,在暗态平衡条件下在近表面形成空间电荷层,表面能级向上弯曲,形成从半导体内部指向界面的内建电场(E_{in})(图5)。半导体受光激发产生光生电子-空穴对,开路条件下能级弯曲程度减少,持续光照时电子-空穴的产生与复合将处于动态平衡,空穴的准费米能级向下移动产生光生电压(V_{ph})。当光阴极与对电极构成回路并施加一定正电位时,光生空穴迁移至阳极表面,从溶液中捕获电子,发生氧化反应;电子迁移至对电极,发生还原反应,光生电荷在外电路的流动形成光电流。有效的电荷分离需要足够的驱动力。

例如,n型半导体耗尽层(depletion region)内存在内建电场,电荷复合概率很低。只有在近表面处、空间电荷层厚度 d_{sc} 和扩散长度 L_n 范围内的光生电荷才能发生有效分离。外加电位的变化,主要改变耗尽层能级弯曲的程度,进而影响半导体表面费米能级位置和载流子密度,相当于直接引入了电荷分离和传输的驱动力。因此,适当的外加偏压可以促进电荷分离^[25]。为了促进电荷分离和传输,可以通过元素掺杂,构建复合电极,表界面调控等策略。

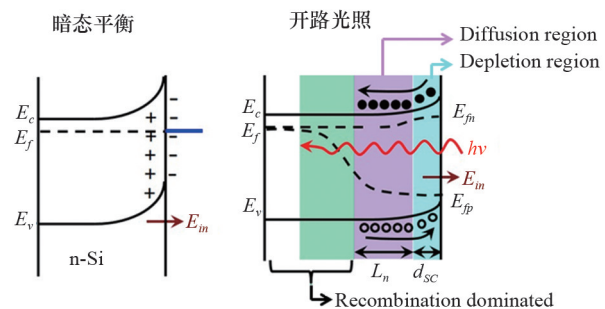


图5 n型光阴极在暗态平衡和光照开路条件下的能带示意

2.3.1 构建局部电场

元素掺杂可以在半导体内形成掺杂能级或造成晶格结构的畸变,形成局部偶极电场或能级梯度,促进光生电荷的分离。元素掺杂还会显著提高材料内部的载流子密度和电荷迁移率,从而影响载流子扩散长度以及空间电荷层分离电荷的能力^[26]。构建复合电极,形成异质结电场,同样能够促进载流子的分离。例如,构建WO₃/BiVO₄复合结构,可以促进电子从BiVO₄导带向WO₃导带转移,空穴从WO₃价带向BiVO₄价带转移,进而形成光生电子和空穴的有效分离(图6(a))^[27]。另外,除了n-n半导体异质结,将2种p-n半导体直接复合^[28],或者2种半导体间通过欧姆接触构成Z-机制复合光阴极(图6(b))^[29],也能促进载流子分离和传输。

2.3.2 形貌调控

电极的形貌不仅影响电极吸光性能,不同的晶面暴露还可能影响表面反应过程,对电极内部载流子的分离也会有明显影响。对于载流子扩散长度较短的材料,可以通过控制形貌使其粒径小于或等

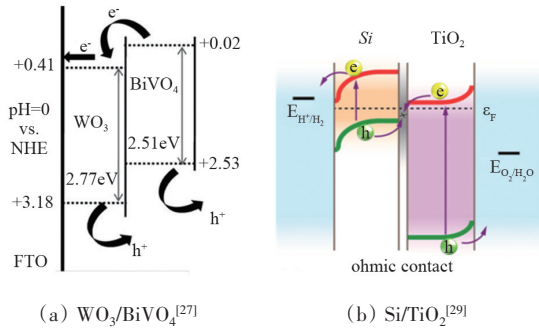
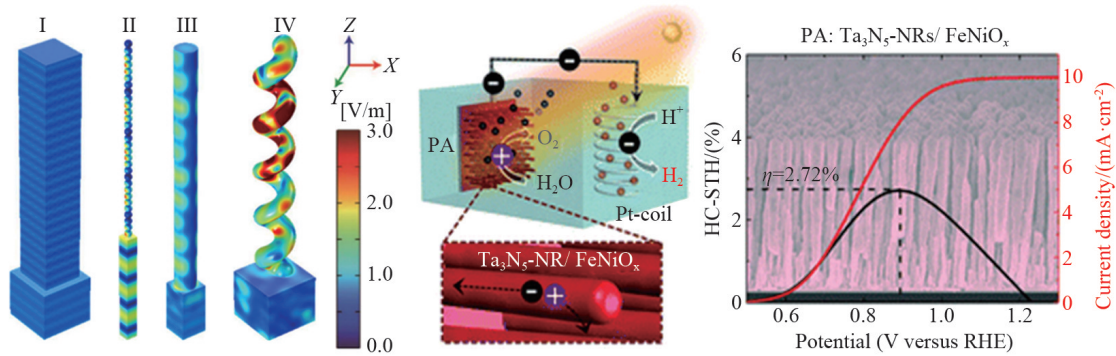


图6 复合电极示意

于其扩散长度值,从而提高光生电荷的分离效率。

纳米颗粒间的空隙、晶界可能造成电子空穴的复合,而具有纳米线/棒/管等特殊阵列结构的电极,通常具有优良的电荷传输能力,高结晶质量和取向性的纳米阵列结构提供了电子转移的路径。如图7(a)^[12],纳米螺旋柱阵列结构的WO₃电极,其表面的电场强度明显高于同等厚度的薄膜、纳米颗粒堆积、纳米棒结构,有利于电荷分离和传输^[12]。通过构筑多晶纳米棒阵列结构(图7(b)),Ta₃N₅光阳极的光吸收效率、电荷分离和传输效率均显著提高,经进一步修饰表面助催化剂后STH可达2.7%。



(a) 相同厚度(2.4 μm)不同结构的WO₃表面的电场分布:(I) 薄膜结构;(II) 纳米颗粒堆积结构;(III) 纳米棒结构;(IV) 纳米螺旋结构,标尺代表电场强度^[12]

(b) Ta₃N₅纳米棒阵列结构及光电催化性能^[9]

图7 不同结构WO₃表面的电场分布及Ta₃N₅纳米棒光电催化性能

2.3.3 界面修饰

电极界面(包括基底-半导体和电极-溶液界面)处可能存在多种复合中心,界面的性质会显著影响界面的电荷过程。可以通过多种界面层修饰策略,减少界面复合,提高电荷分离效率(图8)。例如,Fe₂O₃电极表面Ti掺杂^[30]、沉积SiO₂、Al₂O₃等钝化层可显著减少表面态的负面影响^[31-33]。助催化剂修饰可显著减少表面载流子的积累和复合,而在半导体和助催化剂之间引入其他功能层修饰,例如空穴传导/储存层、保护层等,可能有利于电荷的传输和分离。例如,Ta₃N₅光阳极容易发生光腐蚀,但在表面引入水合氧化铁空穴储存层和有效的助

催化剂后,可迅速将空穴从半导体抽取,并将其转移到水氧化反应中心用于放氧反应,体系可高效稳定运行^[8, 21]。界面缺陷态能级也是影响电荷分离的因素之一。TiO_x界面层的引入可对n-Si/ITO之间离散能级进行精细调控,有效地减少界面施主态能级,提高光生电荷的分离和传递效率^[34]。模拟自然光系统II(PSII)电荷传输机制,通过界面修饰部分氧化的石墨烯(pGO)构筑仿生的单向电荷传输通道,可以显著提高BiVO₄光阳极电荷分离效率^[35]。总之,界面修饰是促进载流子分离和传输性能的有效手段^[36-37],但目前对于界面电荷传输机理的认识仍有所欠缺,需要发展更精密的界面研究技术。

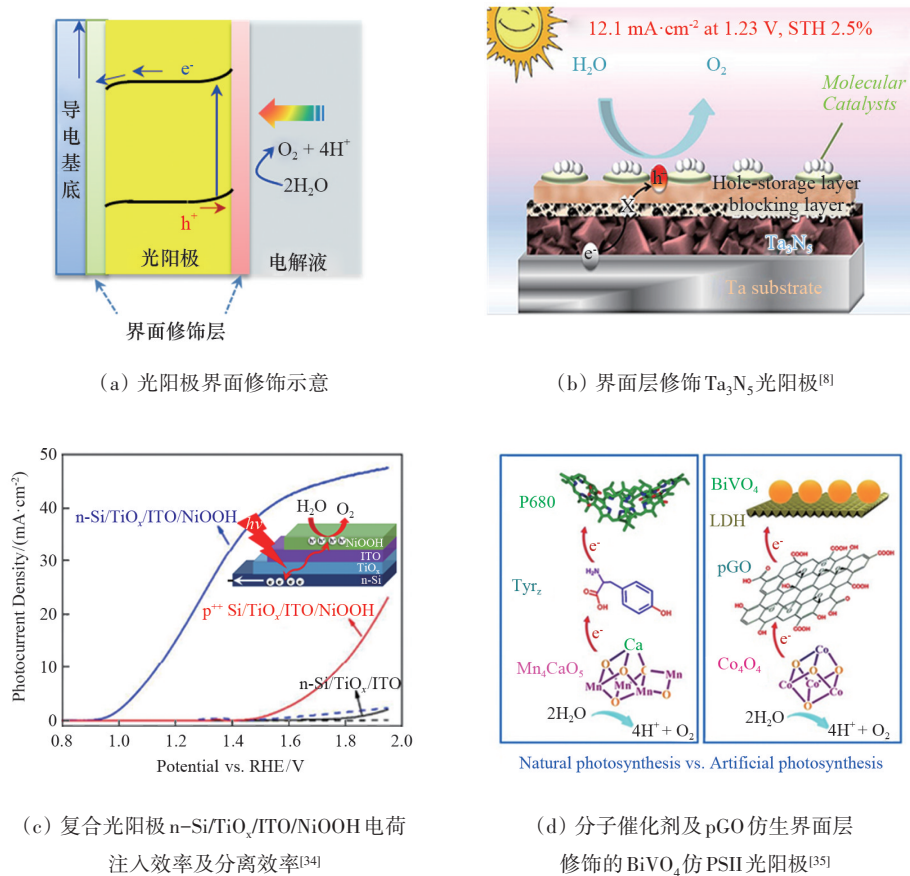


图8 界面层修饰

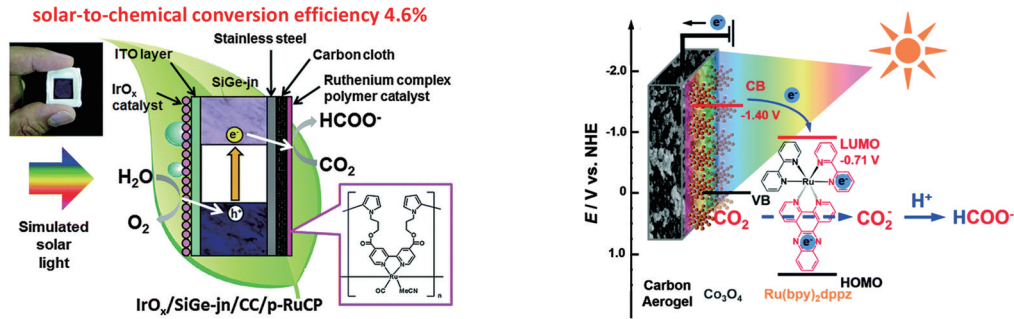
3 PEC CO_2 还原研究进展

PEC CO_2 还原和水分解反应类似, 阳极水的氧化反应提供质子和电子, 在阴极表面发生 CO_2 的还原, 由于氧化还原反应在空间上是隔离的, 所以可以抑制 CO_2 还原产物再次被氧化。以上提高光电性能的多种策略对于 PEC CO_2 还原均适用。相比水分解反应更具挑战的是, CO_2 还原更加复杂, 是多质子和多电子反应过程, 且惰性的 CO_2 分子活化困难, 在水相中 CO_2 溶解度低, 析氢竞争反应严重, 还原产物也难以控制, 目前仍十分欠缺高效的选择性 CO_2 还原催化剂。

在水相中, Au ^[38]、 Ag ^[39] 和 Cu 类^[40-41] 电催化剂可以将 CO_2 高效还原为 CO 和 CH_4 类, 仅有少数 Cu 类^[42-44] 和碳材料^[45] 催化剂能产生少量更高价值的乙烯或醇类产物。利用 Ag 基气体扩散电极和 $GaInP$ /

$GaInAs/Ge$ 光伏电池耦合的光伏-电催化体系, 可高效还原 CO_2 至 CO , 太阳能至化学能转化效率可达 19.1%^[46]。金属络合物分子催化剂是研究较多的另一类催化剂, 将其和光电极耦合可以高选择性产生 $HCOOH$ ^[47-48] 或 CO ^[49]。如图 9(a) 所示, 利用 $SiGe$ 光伏电池作为光电极, 正极一侧修饰 IrO_x 催化剂实现水的氧化, 负极一侧修饰 Ru 分子用于 CO_2 还原, 选择性生成 $HCOOH$, 太阳能至化学能转化效率达到 4.6%^[50]。图 9(b) 所示则利用 Co_3O_4 作为吸光材料, 利用碳凝胶促进 CO_2 的吸附, 用 Ru 络合物作为 CO_2 活化和还原的催化剂^[48]。这类分子催化剂体系尚难以得到醇类产物, 而且络合物的合成、在光电极表面的担载及其和电极之间的电荷传输仍存在较多问题。

有研究报道显示, 一些菌类微生物可以利用水分解反应产生的 H_2 , 把 CO_2 还原成乙醇、异丙醇等

(a) $\text{IrO}_x/\text{SiGe-jn}/\text{CC}/\text{p-RuCP}$ 单片结构光电 CO_2 还原器件示意^[50](b) CO_2 吸附增强的 Ru 络合物- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 光阴极结构及可能的 CO_2 还原机理^[48]图9 CO_2 还原器件及可能机理

产物^[51-52], 并有人巧妙地将细菌和半导体纳米粒子生长在一起, 实现光催化 CO_2 还原, 制备乙酸^[53-54]。实际上, 细菌微生物进行 CO_2 还原的核心是酶催化。Park 等用 PEC 方法转化还原型辅酶(NADH), 并和一系列 CO_2 还原酶耦合, 实现了光电极和酶之间的电荷传输, 得到 CH_3OH 产物^[55-56]。这种仿生的策略可能带来新的突破, 但是光电极和酶之间涉及多个电对的多步电荷传递, 电荷传输效率有待提高。总之, 目前 PEC CO_2 还原的研究仍处于探索阶段, 高效光电极材料、 CO_2 还原催化剂的开发及两者的有效组装是该领域的关键问题。

4 结论

通过发展高效的可见光吸收光电极材料, 采用有效手段促进电荷分离和传输, 担载合适的助催化剂加速表面反应, 通过表界面修饰提高电极稳定性, PEC 分解水和还原 CO_2 的研究在近 10 年内取得很大进展, 这也是进一步提高 PEC 效率的关键和希望所在。将来, 通过应用更先进的材料和电极制备技术, 利用时空分辨的先进表征技术进行相关的机理研究, 并用仿生策略进行催化剂构建和体系设计, 可能进一步给 PEC 领域带来更大突破。PEC 太阳能转化技术的突破必将改变世界能源格局, 引领人类进入低碳生态文明社会。在不远的未来, 规模化的 PEC 合成太阳能燃料的工厂可以源源不断地

为人类的生产生活提供能源动力, 为人类创造绿色高品质的生活。

参考文献(References)

- [1] Bard A J, Fox M A. Artificial photosynthesis—solar splitting of water to hydrogen and oxygen[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28(3): 141-145.
- [2] Fujishima A, Honda, K. Electrochemical photolysis of water on semiconductor at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [3] Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. *Nature*, 1978, 275: 115-116.
- [4] Heller A. Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1981, 14(5): 154-162.
- [5] Bard A J. Photoelectrochemistry[J]. *Science*, 1980, 207(11): 139-144.
- [6] Winkler M T, Cox C R, Nocera D G, et al. Modeling integrated photovoltaic-electrochemical devices using steady-state equivalent circuits[J]. *PNAS*, 2013, 110(12): E1076-E1082.
- [7] Cheng W H, Richter M H, May M M, et al. Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1795-1800.
- [8] Li C, Wang Z L, Chen Z, 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.
- [9] Pihosh Y, Minegishi T, Nandal V, et al. Ta₃N₅-Nanorods enabling highly efficient water oxidation via advantageous light harvesting and charge collection[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13: 1519–1530.
- [10] Zhen C, Wu T T, Kadi M W, et al. Design and construction of a film of mesoporous single-crystal rutile TiO₂ rod arrays for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2171–2177.
- [11] Boettcher S W, Warren E L, Putnam M C, et al. Photoelectrochemical hydrogen evolution using Si microwire arrays[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1216–1219.
- [12] Shi X J, Choi Y, Zhang K, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4775.
- [13] Lin Y G, Hsu Y K, Chen Y C, et al. Plasmonic Ag@Ag₃(PO₄)_{1-x} nanoparticle photosensitized ZnO nanorod-array photoanodes for water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8917–8922.
- [14] Zhong D K, Sun J W, Inumaru H, et al. Solar water oxidation by composite catalyst/alpha-Fe₂O₃ photoanodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6086–6087.
- [15] Ding C, Shi J, Wang D, et al. Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/BiVO₄ photoanode with minimized bias[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(13): 4589–4595.
- [16] Abe R, Higashi M, Domen K. Facile fabrication of an efficient oxynitride TaON photoanode for overall water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11828–11829.
- [17] McDonald K J, Choi K S. A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to a highly efficient porous BiVO₄ photoanode for solar water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8553–8557.
- [18] Zhong D K, Cornuz M, Sivula K, et al. Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1759–1764.
- [19] Abdi F F, Han L H, Smets A H M, et al. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2195.
- [20] Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting[J]. *Science*, 2014, 343(6174): 990–994.
- [21] 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.
- [22] Kenney M J, Gong M, Li Y G, et al. High-performance silicon photoanodes passivated with ultrathin nickel films for water oxidation[J]. *Science*, 2013, 342(6160): 836–840.
- [23] Fan K, Li F S, Wang L, et al. Immobilization of a molecular ruthenium catalyst on hematite nanorod arrays for water oxidation with stable photocurrent[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(19): 3242–3247.
- [24] Yang J, Cooper J K, Toma F M, et al. A multifunctional biphasic water splitting catalyst tailored for integration with high-performance semiconductor photoanodes[J]. *Nature Materials*, 2016, 16: 335–341.
- [25] Formal F L, Pendlebury S R, Cornuz M, et al. Back electron-hole recombination in hematite photoanodes for water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2564–2574.
- [26] Zandi O, Klahr B M, Hamann T W. Highly photoactive Ti-doped δ -Fe₂O₃ thin film electrodes: resurrection of the dead layer[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 634–642.
- [27] Hong S J, Lee S, Jang J S, et al. Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1781–1787.
- [28] Kim E S, Nishimura N, Magesh G, et al. Fabrication of CaFe₂O₄/TaON heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5375–5383.
- [29] Liu C, Tang J Y, Chen H M, et al. A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2989–2992.
- [30] Cao D P, Luo W J, Feng J Y, et al. Cathodic shift of onset potential for water oxidation on a Ti⁴⁺ doped Fe₂O₃ photoanode by suppressing the back reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 752–759.

- [31] Spray R L, McDonald K J, Choi K S. Enhancing photore-sponse of nanoparticulate δ -Fe₂O₃ electrodes by surface composition tuning[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(8): 3497–3506.
- [32] Formal F L, Tetreault, N, Cornuz, M, et al. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers[J]. *Chemical Science*, 2011, 2 (4): 737–743.
- [33] Ahn H J, Yoon K Y, Kwak M J, et al. A titanium-doped SiO_x passivation layer for greatly enhanced performance of a hematite-based photoelectrochemical system[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(34): 9922–9926.
- [34] Yao T T, Chen R T, Li J J, et al. Manipulating the inter-facial energetics of n-type silicon photoanode for effi-cient water oxidation[J]. *Journal of the American Chemi-cal Society*, 2016, 138(41): 13664–13672.
- [35] Ye S, Ding C, Chen R, et al. Mimicking the key func-tions of photosystem II in artificial photosynthesis for photoelectrocatalytic water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 3250–3256.
- [36] Zhou X, Liu R, Sun K, et al. Interface engineering of the photoelectrochemical performance of Ni-oxide-coat-ed n-Si photoanodes by atomic-layer deposition of ultra-thin films of cobalt oxide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2644–2649.
- [37] Smith W A, Sharp I D, Strandwitz N C, et al. Interfacial band-edge energetics for solar fuels production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(10): 2851–2862.
- [38] Chen Y, Li C W, Kanan M W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparti-cles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(49): 19969–19972.
- [39] Kim C, Jeon H S, Eom T, et al. Achieving selective and efficient electrocatalytic activity for CO₂ reduction using immobilized silver nanoparticles[J]. *Journal of the Ameri-can Chemical Society*, 2015, 137(43): 13844–13850.
- [40] Jang Y J, Jeong I, Lee J, et al. Unbiased sunlight-driven artificial photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using a ZnTe-based photocathode and a perovskite solar cell in tandem[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6980–6987.
- [41] Wang Y, Fan S, AlOtaibi B, et al. A monolithically inte-grated gallium nitride nanowire/silicon solar cell photo-cathode for selective carbon dioxide reduction to meth-ane[J]. *Chemistry*, 2016, 22(26): 8809–8813.
- [42] Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, et al. Highly selec-tive plasma-activated copper catalysts for carbon diox-ide reduction to ethylene[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12123.
- [43] Albo J, Irabien A. Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 232–239.
- [44] Ma S, Sadakiyo M, Luo R, et al. One-step electrosynthe-sis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline elec-trolyzer[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 219–228.
- [45] Wu J, Ma S, Sun J, et al. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocar-bons and oxygenates[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13869.
- [46] Cheng W H, Richter M H, Sullivan I, et al. CO₂ reduc-tion to CO with 19% efficiency in a solar-driven gas dif-fusion electrode flow cell under outdoor solar illumina-tion[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5: 470–476.
- [47] Arai T, Sato S, Kajino T, et al. Solar CO₂ reduction us-ing H₂O by a semiconductor/metal-complex hybrid pho-tocatalyst: Enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO₃ photoanodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1274.
- [48] Huang X F, Shen Q, Liu J B, et al. A CO₂ adsorption-enhanced semiconductor/metal-complex hybrid photo-electrocatalytic interface for efficient formate production [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3161–3171.
- [49] Sahara G, Kumagai H, Maeda K, et al. Photoelectro-chemical reduction of CO₂ coupled to water oxidation us-ing a photocathode with a Ru(II) - Re(I) complex pho-to-catalyst and a CoO_x/TaON photoanode[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 14152–14158.
- [50] Arai T, Sato S, Morikawa T. A monolithic device for CO₂ photoreduction to generate liquid organic substances in a single-compartment reactor[J]. *Energy & Environmen-tal Science*, 2015, 8(7): 1998–2002.
- [51] Torella J P, Gagliardi C J, Chen J S, et al. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system[J]. *PNAS*, 2015, 112(8): 2337–2342.
- [52] Liu C, Colon B C, Ziesack M, et al. Water splitting-bio-synthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceed-

- ing photosynthesis[J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210–1213.
- [53] Sakimoto K K, Wong A B, Yang P D. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 74–77.
- [54] Sakimoto K K, Zhang S J, Yang P. Cysteine–cystine photoregeneration for oxygenic photosynthesis of acetic acid from CO₂ by a tandem inorganic–biological hybrid system[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5883–5887.
- [55] Son E J, Ko J W, Kuk S K, et al. Sunlight-assisted, biocatalytic formate synthesis from CO₂ and water using silicon-based photoelectrochemical cells[J]. *Chemical Communication*, 2016, 52(62): 9723–9726.
- [56] Kuk S K, Singh R K, Nam D H, et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol through a highly efficient enzyme cascade[J]. *Angewandte Chemie–International Edition*, 2017, 56(14): 3827–3832.

Progress of photoelectrocatalytic water splitting and CO₂ reduction

DING Chunmei, YAO Tingting, LI Can*

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

Abstract Photoelectrocatalytic (PEC) water splitting for H₂ production and CO₂ reduction for fuel production are important ways for solar energy conversion and utilization. However, the PEC efficiency is limited by problems such as poor light absorption, high overpotential and sluggish kinetics of surface reaction, and serious recombination of photogenerated carriers. Herein, we describe the principles of PEC water splitting and CO₂ reduction, recent progress and strategies on increasing the PEC efficiency, including enhancing light absorption via energy band engineering, morphology control and sensitizing strategy, promoting surface reaction via loading cocatalyst, enhancing charge separation and transfer via introducing local dipole and heterojunction electric field, morphology control, interface engineering, etc.

Keywords photoelectrocatalytic water splitting; CO₂ reduction; light absorption; charge separation; cocatalyst; interface ●



(责任编辑 王志敏)