

特约专栏

探索优化光电极中载流子传输的策略

黄辉庭, 李朝升, 邹志刚

(南京大学现代工程与应用科学学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 将太阳能转化成氢能来发展氢能经济是人类社会可持续发展的必由之路。光电化学分解水制氢是太阳能-氢能转换中具有重要应用前景的技术。经过近50年的发展, 光电化学分解水制氢技术遇到了瓶颈, 主要是缺乏高效稳定的光电极。近年来, 通过沉积 TiO_x 保护层的策略, 部分光电极的稳定性得到了显著提升, 因此, 提高光电极的太阳能-氢能转换效率成为一项愈加重要的任务。其中, 改善光电极载流子传输能够有效地提高太阳能-氢能转换效率。着重讨论了几种改善光电极中载流子传输的策略: 制备有利于载流子扩散和迁移的纳米结构; 通过掺杂提高材料的导电性; 通过制备工艺的优化减少阻碍载流子传输的缺陷; 构建半导体结; 使用与材料多子输运匹配的导电衬底或引入少子阻隔层等。

关键词: 光电极; 太阳能; 水分解; 太阳能-氢能转换效率; 载流子传输

中图分类号: 0643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0033-06

Development of Approaches to Improve the Charge Transfer of Photoelectrodes for Solar Water Splitting

HUANG Huiting, LI Zhaosheng, ZOU Zhigang

(College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The sustainable development of society will depend on the hydrogen economic which is based on the conversion of solar energy. Photoelectrochemical water splitting has become one of the most promising solar-to-hydrogen conversion techniques. After near five-decade research, this technique has been in a dilemma that mainly results from the lack of highly efficient and stable photoelectrodes. In recent years, the stability of photoelectrodes under operation seems to be resolved by the introduction of robust TiO_x protective layer, which means that ways to enhance the solar-to-hydrogen efficiency of photoelectrodes should be developed preferentially towards the realization of solar water splitting. Improvement of the charge transfer of the photoelectrodes would lead to enhancement of the solar-to-hydrogen efficiency. Here, several main strategies for the optimization of charge transfer have been summarized. It is by the fabrication of micro/nano structure to facilitate charge diffuse and drift, the introduction of dopants to increase the conductivity, the optimization of synthesis procedures to minimize the charge recombination defects, the construction of semiconductor junctions and the best choice of suitable substrates for the majority charge transport or deposition of under layers that the photoelectrochemical performance of the given photoelectrode would be boosted.

Key words: photoelectrodes; solar energy; water splitting; solar-to-hydrogen efficiency; charge transfer

1 前言

太阳能转化成氢能为实现氢能经济奠定了坚实的基础, 能够缓解乃至解决即将到来的能源枯竭以及严峻的环境问题, 是人类社会得以可持续发展的必由之路。目前,

太阳能转化成氢能主要通过光热转换、电解水以及光电化学分解水等途径。其中, 通过太阳能光热转换, 如聚焦太阳能、太阳能热化学循环, 能够达到很高的转换效率, 然而其占地面积极大, 并且对材料的耐腐蚀性要求高^[1]。通过光伏转换为电能再由电解水获得氢气, 其中商业光伏转化率较高, 并且生产每瓦电的成本已经低于1美元(2012年), 但存在着转换二次损耗以及制造加工过程能耗、污染大等问题^[2-3]。而光电化学分解水则直接吸收太阳光并将水分解成氢气和氧气, 以其潜在的低成本、高转

收稿日期: 2016-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21473090); 科技部“973”计划项目(2013CB632404)

第一作者: 黄辉庭, 男, 1990年生, 硕士研究生

通讯作者: 李朝升, 男, 1975年生, 教授, 博士生导师

Email: zshi@nju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.05

转换效率、系统构造简单等优势获得了世界各国的关注^[4]。这项技术经过近 50 年的发展,仍处于实验室研究阶段,主要是因为其中的关键部件——光电极,仍未达到同时具备高的太阳能-氢能转换效率和长期的稳定性。

2014 年, Hu 等^[5]成功利用无定形的 TiO_2 保护层将光阳极的稳定性大幅度提高,为光电极的稳定性问题带来了可行的解决方案。那么,为实现光电化学分解水的应用就要解决目前光电极的转换效率较低的问题。对于特定的光电极材料,其带隙、理论光电流值已经确定,那么限制其达到理论值的一个重要的原因是光生载流子在材料中的传输受限,因此,本文着重讨论了近年来提高光电极中载流子传输的策略。

2 优化光电极中载流子传输的策略

优化光电极中载流子传输的策略主要有:①制备有利于载流子扩散和迁移的纳米结构;②通过掺杂提高材料的导电性;③通过制备工艺的优化减少阻碍载流子传输的缺陷;④构建半导体结;⑤使用与材料多子输运匹配的导电衬底或引入少子阻隔层等。

2.1 调控光电极的微纳结构改善载流子的传输

提高耗尽层在光电极结构中的比例从而促进光生载流子的迁移,是构建微纳结构的出发点之一。相对于平板结构,纳米线阵列、纳米管阵列、纳米棒阵列、纳米锥阵列等增加了半导体材料与电解液的接触面积,从而显著增加耗尽层的比例以及提高光生少子迁移到界面的概率。

如图 1 所示, Zhao 等^[6]比较了平板以及蠕虫状的 BiVO_4 电极的性能差异,发现了后者大大地促进了电荷的分离效率。Kayes 等^[7]通过理论计算模拟比较了纳米棒阵列与平板电极的器件物理。Boettcher 等^[8]通过 VLS 生长(Vapor-Liquid-Solid)的方法制备了规整的 Si 纳米线阵列,发现其效率随入射光的角度而变化。Xu 等^[9]利用

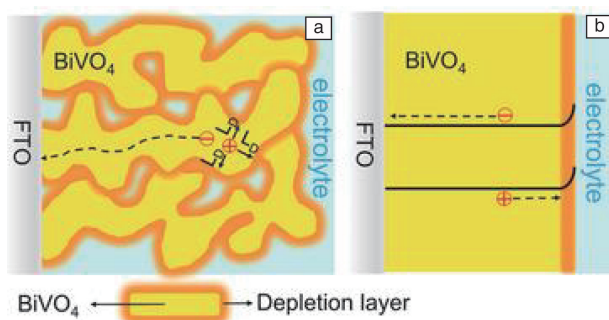


图 1 (a)多孔以及(b)致密的 Mo 掺杂的 BiVO_4 薄膜的载流子分离效率比较示意图^[6]

Fig. 1 Schematics of charge separation of (a) the porous and (b) the dense Mo doped BiVO_4 films^[6]

化学刻蚀的方法制备了 Si 纳米线阵列光阳极,降低了开启电势。Lin 等^[10]为克服氧化铁空穴迁移距离短的问题,在 TiSi_2 纳米网络上制备了一层薄的氧化铁吸收层。Kay 等^[11]通过喷雾热裂解制备了菜花状的 Si 掺杂氧化铁电极,同时解决了氧化铁所需光吸收长度长与空穴迁移距离短的难题。Wang 等^[12-13]利用阳极氧化制备了 Ta_3N_5 的纳米管阵列,提高了 Ta_3N_5 光阳极的性能。Li 等^[14]利用模板阳极氧化后氮化的方法制备了 Ba 掺杂 Ta_3N_5 的纳米棒阵列,降低了开启电势同时提高了光电流。

2.2 通过掺杂提高光电极的导电性

半导体材料的导电性可以表示为式(1):

$$\sigma = n_e \mu_e + n_h \mu_h \quad (1)$$

其中 n 为载流子浓度, μ 为载流子的迁移率。一般通过提高材料中的载流子浓度来提高其导电性。可以利用金属或非金属元素对半导体材料进行掺杂。对光电极材料进行掺杂主要考虑掺杂元素对于基体材料的晶体结构相容性以及能带结构的匹配性,具体如下:不等价(更高价或更低价)掺杂元素与取代元素的尺寸相容性,以及与基体晶格结构的相容性,避免形成不利于载流子传输的第二相;选取的掺杂浓度应形成浅能级,避免过高的掺杂浓度形成深能级或简并半导体。此外,还可以考虑间隙或多元素掺杂等。

目前,对于 n 型过渡金属半导体材料的金属元素掺杂更多的选择是更高价态的过渡金属元素,例如,对于 BiVO_4 中的 V 位有效的掺杂元素为 Mo 和 W。某些金属元素的掺杂可能影响材料的价带,如 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 。如图 2 所示, Luo 等^[15]通过 Mo 掺杂 BiVO_4 , 通过 Mott-Schottky 测试证明了 Mo 掺杂能显著提高其载流子浓度,从而提高光电流。Zhang 等^[16]通过 Si-Ti 共掺的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 降低了单种元素掺杂引起的晶格参数不匹配,进一步提高了光电流。Emeline 等^[17]讨论了通过不同浓度的 Nb 掺杂对于 TiO_2 薄膜的半导体-简并半导体的转变及其对光电流的影响。Abdi 等^[18]制备了 W 梯度掺杂的 BiVO_4 获得了低的开启电势以及大光电流。Shinde 等^[19]讨论了在热处理过程中来自透明导电衬底(FTO)的 Sn 掺杂对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的开启电势影响。Wang 等^[20-22]通过 DFT 计算得到了 Ta_3N_5 制备中 O 不可除尽的原因,并提出了通过不等价掺杂提高其导带的策略。Feng 等^[23]根据前述的策略制备出掺杂不同金属元素的 Ta_3N_5 , 并获得了性能的提高。Seo 等^[24]通过 Mg-Zr 共掺获得了低开启电势的 Ta_3N_5 颗粒膜电极。Higashi 等^[25]通过对多种金属元素的掺杂,发现 Mo 对于 BaTaO_2N 薄膜电极的性能提升有利。

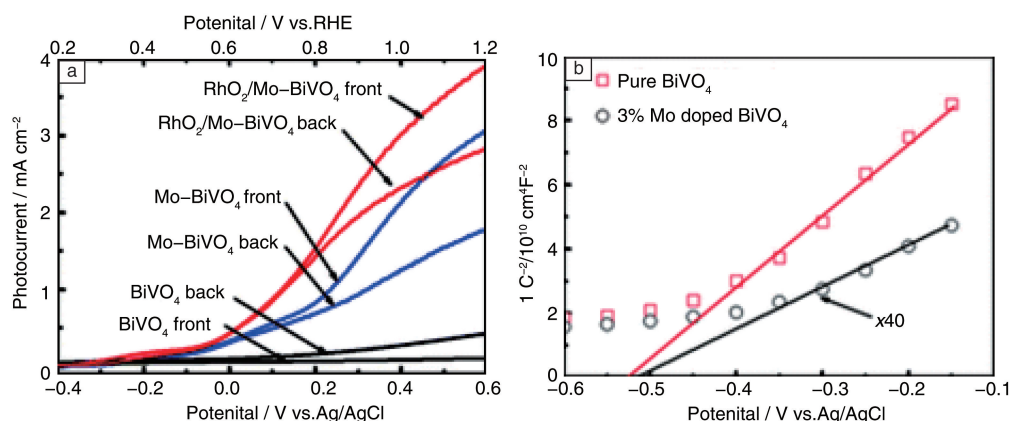


图2 (a) BiVO₄、Mo 掺杂的 BiVO₄ 以及搭载了 RhO₂ 的 Mo 掺杂 BiVO₄ 薄膜的光电流曲线图, (b) BiVO₄、Mo 掺杂的 BiVO₄ 薄膜的 Mott-Schottky 曲线(电解液为 0.5 M Na₂SO₄, 交流振幅为 10 mV, 频率为 1000 Hz)^[15]

Fig. 2 (a) Photocurrent-potential curves of BiVO₄, Mo-doped BiVO₄, and Mo-doped BiVO₄ with RhO₂ surface modification, (b) Mott-Schottky plots of pure BiVO₄ and Mo-doped BiVO₄ (electrolyte: 0.5 M Na₂SO₄, AC amplitude: 10 mV, frequency: 1000 Hz)^[15]

2.3 减少阻碍载流子传输的缺陷

阻碍载流子传输的缺陷主要是由光电极内部材料的不连续性造成的。降低载流子在半导体材料内部传输的晶界电阻(晶界密度、晶界间的倾角)或者减少制备过程中出现的缺陷态(杂质元素、第二相)和材料颗粒间的传输电阻都能大大地降低传输电阻。

Abe 等^[26-27]在颗粒膜光电极中引入了 TiCl₄ 和 TaCl₅ 做桥接(necking)处理,降低了 Ta₃N₅ 和 TaON 的颗粒间的电阻,大幅度提高了光电流。Feng 等^[28]比较了固相烧结以及柠檬酸法制备的前驱体获得的 LaTiO₂N 粉末,构筑出交联的微米级单晶多孔 LaTiO₂N 光阴极(如图 3),获得了当时世界领先的光电流记录。Guijarro 等^[29]通过 Bi,

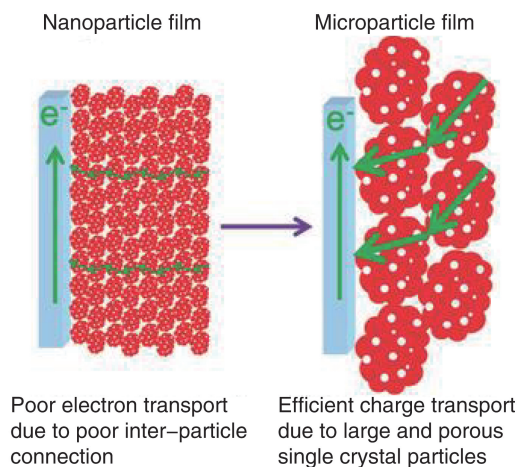


图3 LaTiO₂N 纳米颗粒膜与多孔微米单晶颗粒膜中的载流子传输对比图^[28]

Fig. 3 Schematics of charge transport in the nanoparticle and the porous single-crystal microparticle LaTiO₂N films^[28]

Mg, Sb 元素的添加,使 Cu(In, Ga)S 纳米晶生长为大晶粒,大幅度提高了光电化学产氢性能。Abdi 等^[30]通过微波法测试了 W 掺杂 BiVO₄ 的电导率,证实了掺杂的光电极体相中存在着缺陷态。Hisatomi 等^[31]在透明导电衬底上沉积一层 Ga₂O₃ 同构层,降低了 α-Fe₂O₃ 在透明导电衬底上的晶格错配度,提高了性能。Scrugg^[32]讨论了 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 薄膜在制备过程中出现的 CuS 相对于最终性能的不利影响。

2.4 构建半导体结

对于半导体材料进行结(p-n 结、异质结、金属-绝缘体-半导体结(MIS)等)的构建是一种扩展耗尽层,有效分离光生载流子的策略,同时能提高光电压。Pijpers 等^[33]在 Si 电极上增加了一层 p⁺ 层,大幅度提高了光生电压。Su 等^[34]构造了 BiVO₄/WO₃ 纳米棒阵列,提高了光电化学性能。Sivula 等^[35]构建了 α-Fe₂O₃/WO₃ 异质结,提高了光电流。如图 4 所示,Paracchino 等^[36]构造了 AZO/Cu₂O 的 p-n 异质结,不仅大幅度提高了光电流,而且在 TiO₂ 保护层下获得了稳定性最好的 Cu₂O 光阴极。Guan 和 Wen 等^[37-39]都在 p 型硫族合金光阴极上负载 n 型的 CdS 层,提高了光电流。Yang 等^[40]利用飞秒瞬态光吸收谱证明:沉积了 TiO₂ 无定形层的 GaInP 光阴极相比于 Pt 层,其光生载流子的寿命更长。Muñoz 等^[41-43]利用电沉积制备了 Si 的 MIS 结。Hill 等^[44]在实验中发现了 CoOOH/Co/SiO₂/Si 的 MIS 结对性能的增强作用。Rossi^[45]通过理论计算证明了 Ni 以岛状分布于平板 Si 电极上的增强作用。Ping 等^[46]通过理论计算解释了不同工艺制备的 IrO₂/WO₃ 电极的性能差异原因,岛状分布的 IrO₂ 使光阴极更多的暴露在溶液中,由于溶液的溶剂化作

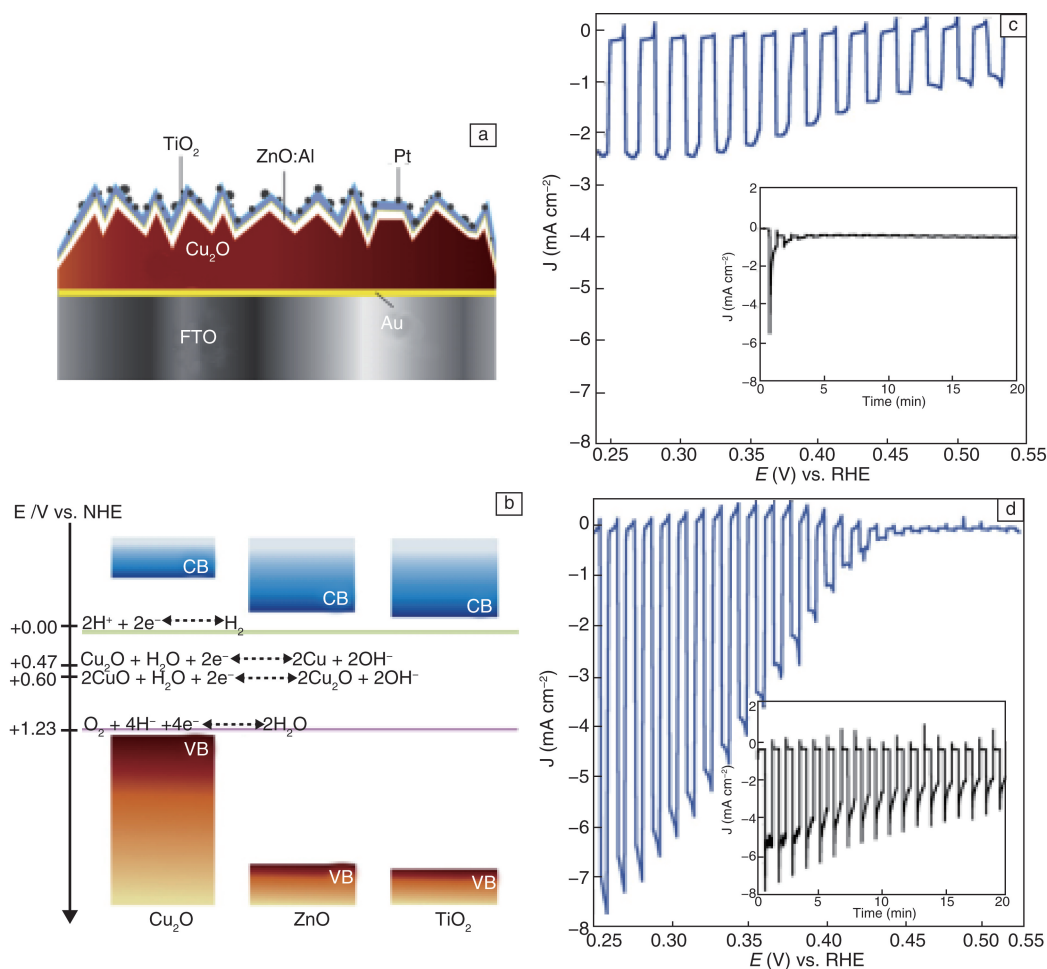


图4 (a)电极的结构简图, (b)多层光阴极的各层能带结构以及所包含的化学反应, (c)Cu₂O 光阴极的光电流曲线, (d)Cu₂O/(ZnO/Al₂O₃)/TiO₂/Pt 光阴极的光电流曲线^[36]

Fig. 4 (a) Schematic of the electrode structure, (b) overview of the energy band positions for the semiconductors of the multilayer photocathode and redox levels of the involved chemical reactions, (c) current-potential characteristics of the bare Cu₂O electrode, (d) current-potential characteristics of the as-deposited Cu₂O/(ZnO/Al₂O₃)/TiO₂/Pt electrode^[36]

用更有利于界面处形成肖特基结, 促进了光生载流子的分离。

2.5 使用与光电极多子输运匹配的导电衬底或引入少子阻隔层

集流体是光电极里收集多子并传输到对电极上进行反应的部件, 在光电化学分解系统中就是透明导电衬底。半导体材料与集流体接触的理想情况是形成欧姆接触, 保证多子的传输所受到的电阻最小。由于铜锡氧化物半导体(ITO)或掺氟的氧化锡(FTO)的费米能级比较低, 而且是n型简并半导体, 是大部分现有光阳极材料的合适的集流体材料。而对于光阴极材料而言, 由于目前缺乏稳定的p型简并半导体, 使用的是金属导电层, 因此需要选择功函数与光阴极材料形成欧姆接触的金属材料。p型的硫族合金选择Mo作为导电衬底, 氧化亚铜

选择的是Mo或Au电极。使用金属电极就可能降低双光子光电化学分解系统的整体效率, 一种办法是利用图案化的金属集流体, 例如Bae等^[47]制备的能透光的光电化学分解的底层结构, 或纳米金属丝网电极。Yan等^[48]通过理论计算提出解决宽带隙半导体的非对称掺杂的可能途径。

另一个要注意的问题是衬底上的逆反应和光生少子的扩散复合。裸露的透明导电衬底是逆反应发生的位点, 如图5所示, Eisenberg等^[49]在稀疏的BiVO₄电极上电沉积一层TiO₂抑制了水的逆反应, 降低了开启电势, 提高了光电流。Liang等^[50]在FTO上首先沉积了一层SnO₂空穴反射层, 将空穴与集流体间隔绝, 降低了界面处的电子-空穴复合, 提高了性能。Hisatomi等^[51]引入了Nb₂O₅底层, 抑制了电子的逆注入反应, 提高了超薄α-Fe₂O₃光电极的性能。

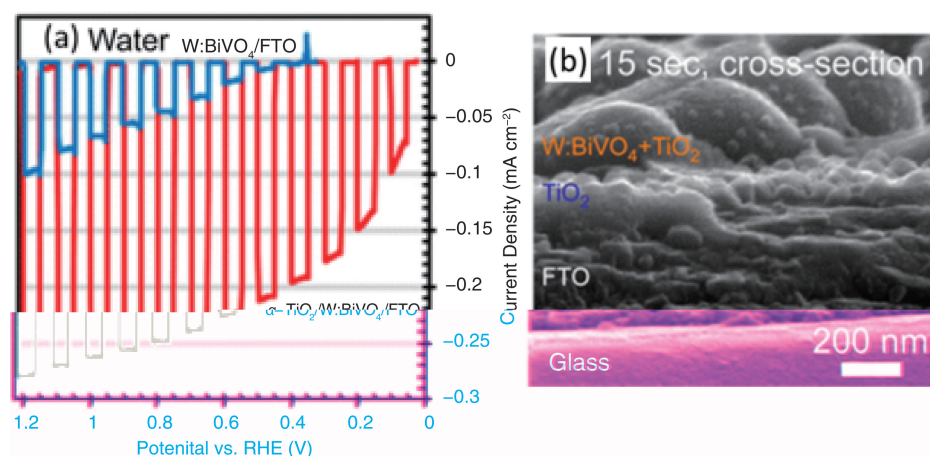


图5 (a) W:BiVO₄/FTO 以及 a-TiO₂/W:BiVO₄/FTO 薄膜的光电流曲线, (b) a-TiO₂/W:BiVO₄/FTO 薄膜的截面图^[49]

Fig. 5 (a) Current-potential characteristics of the bare W:BiVO₄/FTO (blue) and a-TiO₂/W:BiVO₄/FTO (red) films, (b) cross-section of a-TiO₂/W:BiVO₄/FTO film^[49]

3 结 语

光电化学分解水制氢技术发展到今天, 由于缺乏高效稳定的光电极, 进入了瓶颈期。在现有的材料体系中, 可以通过对材料的微纳结构和能带结构进行调控、优化制备工艺、结的构建以及器件的合理设计等策略, 提高光电极的太阳能-氢能转换效率。对于目前光电化学分解水制氢技术所遇到问题, 合适的光电极材料仍然是根本解决方案。需要从新材料的探索、现有材料的优化、大规模制备光电极薄膜的工艺实现以及实际器件的构建等方面进行突破, 才有可能将光电化学分解水制氢技术推向实际应用。

参考文献 References

- [1] Wikipedia, the free encyclopedia. *Ivanpah Solar Power Facility* [EP/OL]. (2016-10-08) [2016-10-08]. https://en.wikipedia.org/wiki/Ivanpah_Solar_Power_Facility.
- [2] Lin G H, Kapur M, Kainthla R C, et al. *Applied Physics Letters*[J], 1989, 55 (4): 386-387.
- [3] Bazilian M, Onyeji I, Liebreich M, et al. *Renewable Energy*[J], 2013, 53 (9): 329-338.
- [4] Pinaud B A, Benck J D, Seitz L C, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6 (7): 1983-2002.
- [5] Hu S, Shaner M R, Beardslee J A, et al. *Science*[J], 344 (6187): 1005-1009.
- [6] Zhao X, Luo W, Feng J, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4 (9): 6510-6510.
- [7] Kayes B M, Atwater H A, Lewis N S. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97 (11): 114302-114302-11.
- [8] Boettcher S W, Spurgeon J M, Putnam M C, et al. *Science*[J], 2010, 327 (5962): 185-187.
- [9] Xu P, Feng J, Fang T, et al. *RSC Advances*[J], 2016, 6 (12): 9905-9910.
- [10] Lin Y, Zhou S, Sheehan S W, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133 (8): 2398-2401.
- [11] Kay A, Cesar I, Grätzel M. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128 (49): 15714-15721.
- [12] Wang L, Zhou X, Nguyen N T, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28 (12): 2432-2438.
- [13] Wang L, Nguyen N T, Zhou X, et al. *ChemSusChem*[J], 2015, 8 (16): 2615-2620.
- [14] Li Y, Zhang L, Torres-Pardo A, et al. *Nature Communications*[J], 2013, 4 (10): 2566-2566.
- [15] Luo W, Wang J, Zhao X, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15 (3): 1006-1013.
- [16] Zhang M, Luo W, Li Z, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 97 (4): 042105-042105-3.
- [17] Emeline A V, Furubayashi Y, Zhang X, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109 (51): 24441-24444.
- [18] Abdi F F, Han L, Smets A H M, et al. *Nature Communications*[J], 2013, 4 (3): 2195-2195.
- [19] Shinde P S, Choi S H, Kim Y, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18 (4): 2495-2509.
- [20] Wang J, Fang T, Zhang L, et al. *Journal of Catalysis*[J], 2014, 309 (309): 291-299.
- [21] Wang J, Feng J, Zhang L, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16 (29): 15375-15380.
- [22] Wang Jiajia (王家佳). *Thesis for Doctorate* (博士论文)[D]. Jiangsu: Nanjing University, 2014.
- [23] Feng J, Cao D, Wang Z, et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2014, 20 (49): 16384-16390.

- [24] Seo J, Takata T, Nakabayashi M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137 (40): 12780–12783.
- [25] Higashi M, Yamanaka Y, Tomita O, *et al.* *APL Materials*[J], 2015, 3 (10): 6750–6753.
- [26] Nishimura N, Raphael B, Maeda K, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2010, 518 (20): 5855–5859.
- [27] Abe R, Higashi M, Domen K. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132 (34): 11828–11829.
- [28] Feng J, Luo W, Fang T, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24 (23): 3535–3542.
- [29] Guijarro N, Prévot M S, Yu X, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6 (7): 1501949–n/a.
- [30] Abdi F F, Savenije T J, May M M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2013, 4 (16): 2752–2757.
- [31] Hisatomi T, Brilllet J, Cornuz M, *et al.* *Faraday Discussions* [J], 2012, 155 (0): 223–232.
- [32] Scragg J J. *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods* [M]. Berlin: Springer, 2011: 155–195.
- [33] Pijpers J J H, Winkler M T, Surendranath Y, *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2011, 108 (25): 10056–10061.
- [34] Su J, Guo L, Bao N, *et al.* *Nano Letters* [J], 2011, 11 (5): 1928–1933.
- [35] Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21 (13): 2862–2867.
- [36] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, *et al.* *Nature Materials* [J], 2011, 10 (6): 456–461.
- [37] Guan Z, Luo W, Feng J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3 (15): 7840–7848.
- [38] Wen X, Luo W, Zou Z. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1 (48): 15479–15485.
- [39] Guan Z, Luo W, Xu Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8 (8): 5432–5438.
- [40] Yang Y, Gu J, Young J L, Miller E M, *et al.* *Science*[J], 2015, 350 (6264): 1061–1065.
- [41] Muñoz A G, Stempel T, Skorupska K, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2009, 156 (9): D337–D342.
- [42] Muñoz A G, Lewerenz H J. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55 (26): 7772–7779.
- [43] Muñoz A G, Staikov G. *Electrochimica Acta* [J], 2006, 51 (14): 2836–2844.
- [44] Hill J C, Landers A T, Switzer J A. *Nature Materials*[J], 2015, 14 (11): 1150–1155.
- [45] Rossi R C. *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. California: California Institute of Technology, 2002.
- [46] Ping Y, Goddard W A., Galli G A. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137 (16): 5264–5267.
- [47] Bae D, Pedersen T, Seger B, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2015, 8 (2): 650–660.
- [48] Li J, Wei S H, Al-Jassim M M, *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2007, 98 (13): 135506.
- [49] Eisenberg D, Ahn H S, Bard A J. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136 (40): 14011–14014.
- [50] Liang Y, Tsubota T, Mooij L P A, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115 (35): 17594–17598.
- [51] Hisatomi T, Dotan H, Stefik M, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24 (20): 2699–2702.

(编辑 吴琛)