

特约专栏

光电催化材料在太阳能分解水方面的应用研究进展

朱凯健, 刘 杰, 刘一霖, 王 婷, 罗文俊, 黄 维

(南京工业大学先进材料研究院 江苏省柔性电子重点实验室
江苏先进生物与化学制造协同创新中心, 江苏 南京 211816)

摘 要: 光电化学太阳能分解水制氢, 能够直接将太阳能捕获、转化、存储为化学能, 是有效应对目前能源与环境问题的方法。在光电化学分解水中, 半导体光电极的性能决定了太阳能转化效率。但是对于半导体光电极, 由于存在光生载流子的复合和传输距离短等问题, 限制了光电化学性能。因此, 主要结合作者课题组和国内外其他研究组的研究, 以氧化铁、氮化钽等半导体材料为例, 从电极的形貌调控、离子掺杂以及其表面的钝化层和过渡金属电催化剂改性等方面, 综述了提高光电极性能的方法。

关键词: 光电化学分解水; 形貌调控; 离子掺杂; 表面改性

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0098-08

Recent Progress on Photoelectrocatalytic Materials for Solar Water Splitting

ZHU Kaijian, LIU Jie, LIU Yilin, WANG Ting, LUO Wenjun, HUANG Wei

(Key Laboratory of Flexible Electronics (KLOFE) of Jiangsu Province, Institute of Advanced Materials (IAM), Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM),
Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Photoelectrochemical (PEC) water splitting can directly capture, convert and store the solar energy into chemical energy. The solar conversion efficiency of PEC water splitting is depended on the performance of a photoelectrode. However, severe recombination and short transfer distance of photo-generated carriers in a semiconductor photoelectrode limit its conversion efficiency. In this review, we focus on introducing some methods to improve the performance of a photoelectrode, according to some recent research in our group and others'. We use the iron oxide and tantalum nitride photoelectrodes as examples to illustrate the effects of morphology control, ion doping and surface treatment on the performance of a photoelectrode.

Key words: photoelectrochemical water splitting; morphology control; ion doping; surface treatment

1 前 言

随着社会经济高速发展带来的环境与能源问题, 人们对可再生清洁能源的开发越加重视。利用半导体光催化捕获太阳能分解水制氢, 是一种理想的应对目前环境与能源问题的有效方式。光电化学水分解电池, 是

通过半导体电极吸收太阳光产生光生载流子, 而后通过载流子在体相或外电路的迁移, 从而与水发生氧化或者还原反应^[1-3]。光电化学水分解电池能够将太阳能转化氢能进行存储, 不受太阳光时间、空间分布不均的影响。

光电化学水分解电池的器件结构有多种组成方式, 例如通过光伏电池与光电极串联, 可以获得较高的太阳能转化效率, 但结构成本也相对较高; 而通过 p 型光阴极和 n 型光阳极组成的叠层结构, 不仅拥有较高的理论转化效率(约 28 %), 同时成本相对较低, 是理想的器件结构^[4-5]。p-n 叠层光电化学水分解电池结构如图 1a 所示, 太阳光从 n 型光阳极侧照射, 光阳极吸收短波长的光, 长波光穿透过光阳极被后侧的光阴极吸收。在光

收稿日期: 2018-10-26 修回日期: 2019-01-18

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项 (2017YFE0120700); 国家自然科学基金面上项目 (21875105)

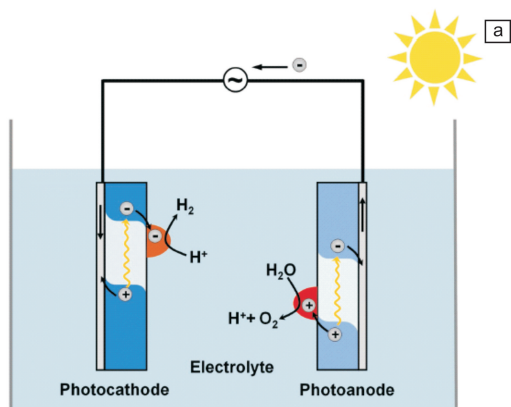
第一作者: 朱凯健, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 罗文俊, 男, 1979 年生, 副教授,

Email: iamwjluo@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.03

阳极上发生水的氧化反应，光阴极上发生水的还原反应。为了使得此器件能够无偏压工作，需要光阳极和光阴极的光电流相互匹配、有交点。如图 1b 所示的 J_{op} ，器件



的太阳能转化效率 $\eta = J_{op} \cdot (1.23 \text{ V}) / P_{in}$ ， P_{in} 为入射光强度 ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)，因此两个电极的交点电流决定了器件的最终效率。

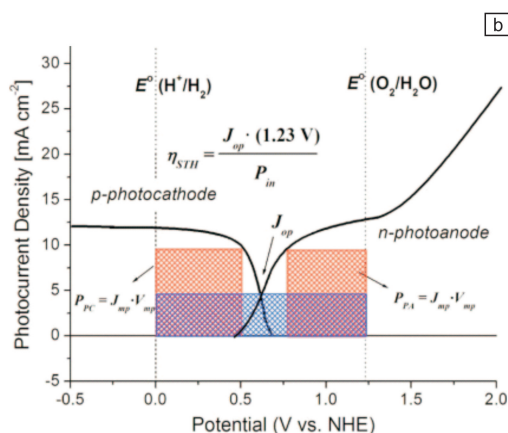


图 1 p-n 叠层光电化学分解电池示意图 (a)^[6] 和性能曲线 (b)^[3]

Fig. 1 Schematic of p-n tandem photoelectrochemical water splitting cell (a)^[6] and the corresponding curves (b)^[3]

在目前 p-n 叠层光电化学分解电池的研究中，Jang 等^[7]通过 Fe_2O_3 光阳极和非晶 Si 光阴极组成的器件，获得了当时最高约 0.9 % 的太阳能转化效率；Chen 等^[8]通过在 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 上构筑 p-n 结，与 BiVO_4 光阳极组成的器件获得了约 1.01 % 的太阳能转化效率；Luo^[9]等利用 Cu_2O 作为光阴极，通过 Ga_2O_3 、 TiO_2 、 NiMo 等多层结构调控后，与 BiVO_4 光阳极组成器件，最终获得了约 3 % 的太阳能转化效率；Kobayashi 等^[10]调控 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 中 x 的数值，将获得的高性能 $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ 光阴极与 BiVO_4 光阳极串联，获得了约 3.7 % 的太阳能转化效率，也是目前的最高效率。尽管如此，p-n 叠层电池的效率距 10% 还有一定的距离，为了能够获得更高效率的 p-n 叠层光电化学分解电池，需要更高效的光阳极和光阴极组合。关于光阳极和光阴极的分别的研究进展在此前作者课题组和国内外课题组已经有了许多的综述文章^[11-14]，因此，本文主要结合作者课题组及国内外的研究，对目前的一些提高光电极性能的方法进行综述。

2 光电极性能提高方法

在光电化学分解水中，太阳能转化效率与半导体电极直接相关。半导体电极对太阳光的吸收效率、产生的电子-空穴的分离效率以及电极表面发生水分解反应的动力学速度等，都会对太阳能转化效率产生影响。因此，下文主要从半导体电极形貌、掺杂及表面改性等方面进行综述。

2.1 形貌调控

电极材料的形状、孔径大小、晶界密度等因素，不

仅会影响材料的光吸收效率，还会影响光生载流子的迁移距离、载流子的分离效率，从而影响电极的光电化学性能。Zhao 等^[15]在掺氟氧化锡 (fluorine doped tin oxide, FTO) 上制备了多孔 BiVO_4 电极，并且与致密平板电极进行了对比研究，如图 2a 所示。多孔结构的 BiVO_4 电极由于减少了反射和透射，对光的吸收要高于平板结构电极。此外，多孔结构减少了光生空穴的传输距离，提高了光生载流子的分离效率，使光电流相比于致密电极有了明显的提高。但多孔结构的光电极也不是孔越多越好。Zhang 等^[16]通过调节旋涂湿度制备了不同孔密度的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 电极，如图 2b 所示，发现孔过多时，其少数载流子电子虽然传输容易，但多数载流子空穴却需要传输更长的距离才能到达衬底，反而降低了分离效率，因此多孔结构的孔密度也是重要因素。载流子在晶界处也容易复合，因而薄膜的晶界密度对光电极的性能也有重要影响。Guan 等^[17]和 Wen 等^[18]通过原位助熔剂的方法，使 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 的颗粒在薄膜生长过程中逐渐长大，减小了晶界密度，如图 2c 所示，使光电化学的性能得到了大幅的提高。

氧化铁 (Fe_2O_3)，由于具有合适的带隙 ($\sim 2.1 \text{ eV}$)，拥有约 15% 的理论太阳能转化效率，在 1.23 eV 处的理论光电流能达到约 $12.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外，在碱性电解液中， Fe_2O_3 也具有很好的稳定性，是光解水阳极材料的较好选择。但是， Fe_2O_3 同时也存在着吸光系数差、光生空穴传输距离短 ($2 \sim 4 \text{ nm}$) 等限制因素，导致了目前基于 Fe_2O_3 光阳极的光电转化效率依旧较低^[19-21]。由于 Fe_2O_3 的空穴传输距离太短，因此对 Fe_2O_3 的微纳结构调控显得

尤其重要。为获得具有纳米结构的 Fe_2O_3 , Tilley 等^[22] 通过气相沉积的方法在 FTO 上制备了菜花结构的 Fe_2O_3 , 获得了当时非常高的性能 ($3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} @ 1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$)。Liu 等^[23] 通过对 Fe_2O_3 纳米棒进行电化学诱导, 生成了约 10 nm 厚的纳米片状 Fe_2O_3 , 其光电流也提高了 3 倍。Luo 等^[24] 通过两次水热的方法, 在 Fe_2O_3 纳米棒上长出刺状结构, 提高了固液接触面积和界面电荷注入效率, 最终使 Fe_2O_3 的性能达到了 $3.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} @ 1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 。Liao 等^[25] 通过改变 FeOOH 的煅烧方式, 避免了煅烧过程中结构倒塌、烧结, 制备了多孔纳米柱状结构的 Fe_2O_3 , 使得单纯 Fe_2O_3 的性能达到了 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} @ 1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 和 $3.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} @ 1.71 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 。Liu 等^[26] 发现 FeOOH 的晶相结构会对煅烧过程有影响: 当 FeOOH 为紧密堆积的 β 相时, 煅烧过程中纳米棒会烧结, 最终得到的 Fe_2O_3 纳米棒会比较粗 (约 65 nm); 而当 FeOOH 为层状结构的 γ 相时, 煅烧过程中结构会脱水断裂, 能生成超细结构的纳米棒 (约 20 nm), 其光电流相比于直径较粗的 Fe_2O_3 , 也有了 1.5 倍的提升, 如图 2d 所示。

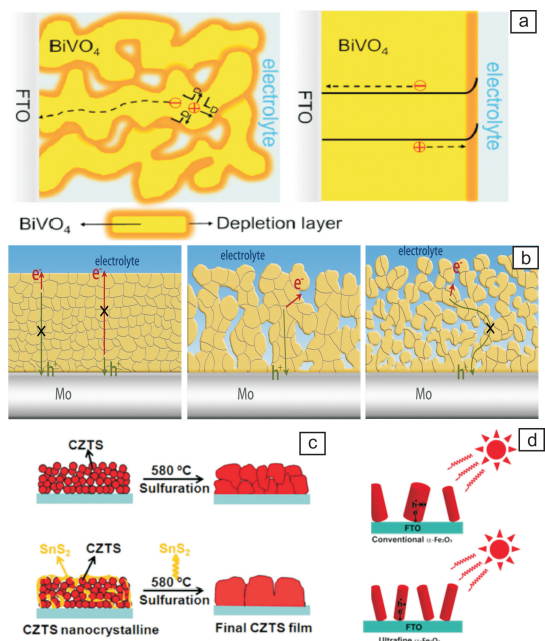


图 2 影响光电极性能的不同形貌: (a) 多孔与致密^[15], (b) 孔密度^[16], (c) 晶界密度^[17], (d) 纳米阵列形貌^[26]

Fig. 2 Different morphologies for the photoelectrode: (a) porous and dense^[15], (b) pore density^[16], (c) density of grain boundaries^[17], (d) morphologies of nanoarray^[26]

2.2 掺杂改性

掺杂是常见的调控材料结构及电学和光学性质的手段, 通常非常少量的杂质离子掺杂就能显著改变主体材

料的性质。纯的 Fe_2O_3 存在严重的光生载流子复合、较差的导电性等问题, 在光电化学分解水上表现出较低的性能。合适的离子掺杂不仅能够提高载流子的浓度, 还可以提高材料的导电性、减小光生载流子的复合, 有助于提升材料的光电化学性能。能提高 Fe_2O_3 光电性能的掺杂离子种类较多, 如 Ti^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 、 P^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子掺杂都被报道对 Fe_2O_3 的性能有提升作用。高价离子 (如四价离子) 掺杂等为 n 型掺杂, 可以提高 Fe_2O_3 作为光阳极的氧化性能。Hu 等^[27] 制备了 Pt^{4+} 掺杂的 Fe_2O_3 , 尽管 Pt^{4+} 能够提高 Fe_2O_3 光电流, 但是如果掺杂浓度过高, 则会减小 Fe_2O_3 电极的空间电荷层, 导致严重的电子空穴复合。在 Fe_2O_3 的掺杂上, Ti^{4+} 是目前研究较多的掺杂离子, Wang 等^[28] 通过超快光谱测试, 对比 Ti^{4+} 掺杂与未掺杂的 Fe_2O_3 , 发现在掺杂后样品的瞬态吸收衰减曲线比未掺杂样品的高, 表明在此时间尺度上, 掺杂后样品的光生空穴和电子的复合降低了。Cao 等^[29] 通过水热法制备了 Ti^{4+} 掺杂的 Fe_2O_3 , 并研究了 Ti^{4+} 对 Fe_2O_3 结构性能的影响。通过莫特肖特基谱, 发现 Ti^{4+} 掺杂对其带边位置没有影响, 但载流子浓度提升了 1 个量级, 这也是 Ti^{4+} 掺杂能显著提高 Fe_2O_3 光电流的主要原因。近年来除了 Ti^{4+} 掺杂, Sn^{4+} 的掺杂也引起了广泛的注意。Sivula 等^[30] 通过 800 °C 高温煅烧的方式, 无意中将衬底 FTO 中的 Sn 掺杂进了 Fe_2O_3 , 使 Fe_2O_3 在 1.23 V_{RHE} 处的光电流由 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到了 $0.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由于从衬底扩散的 Sn 掺杂不均匀且不可控, Li 等^[31] 通过在 Fe_2O_3 上滴涂 Sn^{4+} 溶液后用 SiO_2 包覆煅烧, 最后除去 SiO_2 包覆层的方式, 制备了高浓度的 Sn^{4+} 掺杂 Fe_2O_3 , 提高了电极的水氧化性能, 莫特肖特基谱也证明了掺杂后载流子浓度约有 1 个数量级的提升。

除了高价离子外, 低价离子 (如二价离子) 掺杂等可作为 p 型掺杂, 可以提高 Fe_2O_3 作为光阴极的还原性能。 Fe_2O_3 由于存在的氧缺陷问题, 一般是 n 型半导体, 因此常见的 Fe_2O_3 也都是作为光阳极, 但是通过合适的离子掺杂, 也能够改变其导带位置, 使其变为 p 型半导体, 用于光阴极还原反应^[32]。Lin 等^[33] 通过原子层沉积的方式在 n 型 Fe_2O_3 表面沉积了一层 Mg^{2+} 掺杂 Fe_2O_3 , 并且通过电化学阻抗谱、莫特肖特基和光电化学性质等测试, 证明了 Mg^{2+} 掺杂 Fe_2O_3 是一个 p 型半导体, 最终构筑的 p-n 同质结使电极的开启电势下降了约 200 mV。Qi 等^[34] 在具有 ZnO 阵列的 FTO 上, 用电沉积的方式制备了 FeOOH , 通过高温离子扩散的方式使 Zn^{2+} 掺杂入 Fe_2O_3 , 最后去除 ZnO 模板获得了 p 型 Zn^{2+} 掺杂 Fe_2O_3 的空心纳

米管光阴极，并展现出了较高的开启电势。

2.3 表面改性

光电化学分解水过程的催化反应主要发生在电极表面，因此电极表面的状态对整个水分解过程有重要作用。半导体光电极表面会存在表面态或偏析相，容易发生光生载流子的复合，因此消除表面复合中心，加快表面水分解动力学速率是表面改性的主要目标。

2.3.1 消除表面复合中心

在一些多元金属材料或者掺杂材料中，会出现表面元素偏析现象。在先前的报道中，通过简单的电化学方法、热剥离、机械剥离等方法，能够有效消除其表面相，从而提高电极材料的光电化学性能^[35-38]。除了在材料制备后对表面偏析相进行处理外，Wang 等^[39]对 Fe₂O₃的煅烧过程进行改进，发现通过短时间淬火的方式，能够在制备过程中就降低表面的偏析、提高体相掺杂浓度，从而提高 Fe₂O₃电极的性能。XPS 表征发现，通过短时间高温淬火可以有效降低 Fe₂O₃表面的 Ti 偏析，如图 3a，莫特肖特基曲线也发现高温淬火后的载流子浓度相比于常温淬出的 Fe₂O₃高了 6 倍，如图 3b，因此他们认为高温淬火的方式可以将掺杂离子固定在材料晶格内部，防止向表面偏析，从而减小表面复合，提高材料光电化学性能。

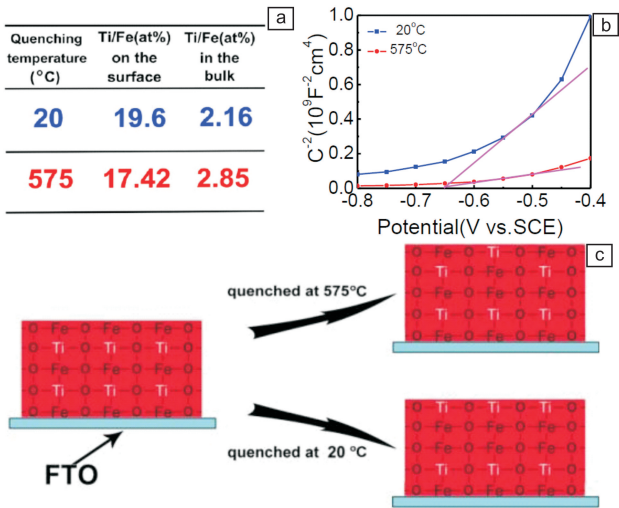


图 3 20 和 575 ℃ 高温淬火后 Ti⁴⁺ 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜表面和体相离子比(a)；莫特肖特基曲线(b)；改变淬火温度从而增加体相掺杂浓度和减少表面偏析的机理示意图(c)^[39]

Fig. 3 Ion ratios on the surfaces and in the bulk of Ti⁴⁺ doped hematite films quenched at 20 and 575 °C by XPS (a); Mott-Schottky curves of the Ti⁴⁺ doped Fe₂O₃ photoanodes quenched at 20 and 575 °C in 1 mol/L NaOH in the dark (b); Schematic diagram of increasing dopant concentration in the bulk and suppressing surface segregation on a Ti⁴⁺ doped Fe₂O₃ film by changing quenching temperatures (c)^[39]

光电极材料表面由于晶格缺陷、杂质原子、吸附等情况，会引入表面态，成为光生电子和空穴的复合中心。在光电化学中，可以通过对电极表面进行修饰，引入钝化层，从而减少载流子复合。Gui 等^[40]通过原子层沉积 (ALD) 的方式在 TiO₂ 纳米管阵列上制备了高质量的 Al₂O₃ 层，通过荧光光谱发现，在制备 Al₂O₃ 层后，其荧光强度明显降低，表明在表面的载流子复合降低，最终使光电性能提高了 0.8 倍。表面钝化层的引入，不仅能够减少载流子的复合，同时也能够对不稳定的电极材料进行保护。Chen 等^[41]通过原子层沉积的方式，在 Si 电极上制备了约 2 nm 厚的 TiO₂ 层，使 Si 电极在强酸、中性和强碱溶液中都表现出来不错的稳定性。氮化钽 (Ta₃N₅) 带隙约为 2.1 eV，具有约 16% 的理论太阳能转化效率，在 1.23 V_{RHE} 处的理论光电流可以达到 12.5 mA · cm⁻²。除此之外，Ta₃N₅ 的实验光电流值也已经达到了 12.1 mA · cm⁻²，几乎达到了理论极限，这也表明了 Ta₃N₅ 是一种非常有潜力的光阳极材料^[42]。但尽管如此，Ta₃N₅ 材料本身还存在着稳定性差、开启电势低等问题^[43]。He 等^[12]发现在光电化学分解水过程中，Ta₃N₅ 的表面会自氧化生成一层非晶的富氧层，导致费米能级下降，最终导致其性能衰减。因此，对 Ta₃N₅ 的表面进行钝化处理，不仅能提高性能，对其长期稳定性的提高也十分重要。He 等^[12]通过在 Ta₃N₅ 表面用 ALD 制备一层致密的 MgO 层，将其表面与水及富氧物质隔开。通过引入 MgO 层，Ta₃N₅ 光电极不但稳定性得到了较大的提升，其光电流曲线的填充因子也得到了提升，表明载流子的表面复合也得到了抑制。Zhong 等^[44]通过在 Ta₃N₅ 表面引入 GaN 钝化层，使原本在 1 h 时光电流就几乎衰减为零的 Ta₃N₅ 电极的稳定性提高到了 12 h 以上几乎没有太大衰减，并且其法拉第效率保持 100%。Zhang 等^[45]通过 ALD 的方法在 Ta₃N₅ 上沉积了 10 nm 厚的 TiO₂，减少了表面复合，降低了 100 mV 左右的开启电势。为了获得较薄且均匀的钝化层，一般都使用溅射或 ALD 等方法。在对 TiO₂ 钝化层的研究中，Liu 等^[46]通过化学浴沉积的方法在 Ta₃N₅ 上制备了一层 TiO₂，并且发现水溶液法制备的 TiO₂ 中含有的羟基基团会影响电极的性能。通过在氮气氛围下高温短时间处理，可以减少 TiO₂ 中的羟基基团。通过阻抗测试以及捕获实验发现，减少羟基基团，可以增加导电性，提高界面电荷的传输效率，从而提高了 Ta₃N₅ 的性能，但过高的温度处理会破坏 Ta₃N₅ 样品本身，因此该处理中对 Ta₃N₅ 的处理温度不能过高，如图 4 所示。

2.3.2 加快表面反应动力学速率

在提高光电极的水分解性能上，表面负载水分解电催化剂是非常有效的方法。如图 5 所示，电催化剂是高

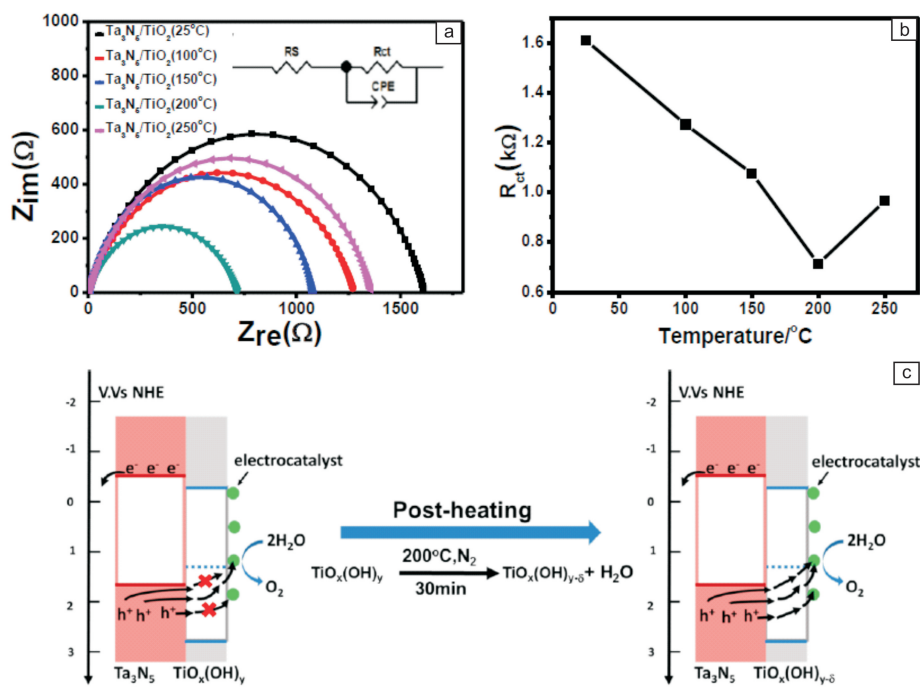


图 4 Ta_3N_5/TiO_2 的交流阻抗谱、内置等效电路图(a)；对应的电阻随煅烧温度的变化(b)； Ta_3N_5/TiO_2 煅烧前后的能带和电荷传输示意图(c) [46]

Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) of Ta_3N_5/TiO_2 and inset is the equivalent circuit (a) ; corresponding values of resistance (b) ; schematic of energy levels and charge transfer in Ta_3N_5/TiO_2 before and after annealing (c) [46]

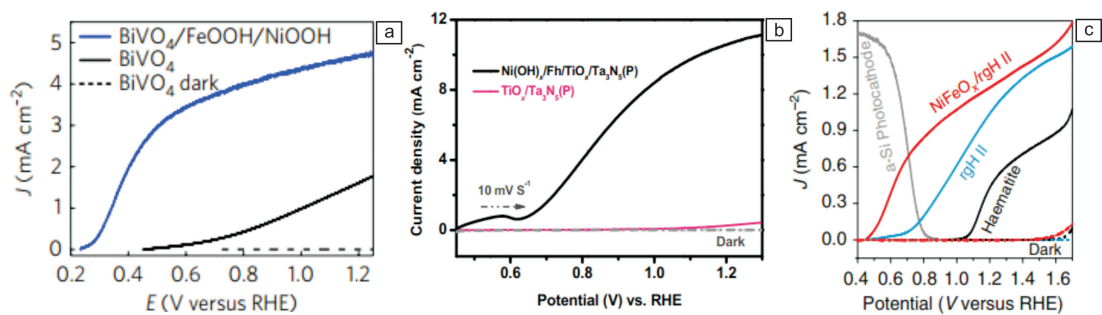


图 5 电催化剂对 $BiVO_4$ (a) [47] , Ta_3N_5 (b) [42] 和 Fe_2O_3 (c) [7] 的光电流性能提高数据图

Fig. 5 The improvement of the photocurrent of $BiVO_4$ (a) [47] , Ta_3N_5 (b) [42] and Fe_2O_3 (c) [7] by loading electrocatalysts

性能光电化学水分解不可或缺的部分，因此作为理想的电催化剂，必须具有较高的催化活性以及长期稳定性。自从 CoPi 产氧电催化剂被报道后，其由于高活性、自修复等优异的性能，一度成为了最常见的光阳极助催化剂，替代了贵金属 Ru，Ir 基的催化剂 [48-49]。在近期的研究中，过渡金属 Fe，Co，Ni 基产氧催化剂受到了广泛的关注。Trotchaud 等 [50] 发现溶液中非常微量的 Fe 元素无意的掺杂能够大幅提高 $Ni(OH)_2$ 的产氧活性。此后 Boettcher、Bell 等课题组 [51-55] 的多个报道也证实了微量 Fe 对于 Ni 以及 Co 羟基氧化物的性能有至关重要的作用，

甚至 Fe 在其中可能起到了整个反应活性中心的作用。经过多个参数调控实验，Burke 等 [56-57] 重排了过渡金属羟基氧化物的活性顺序为 $FeO_xH_y > CoO_xH_y > NiO_xH_y$ ，与之前 Subbaraman 等的报道相反 [57]。尽管 FeOOH 可能在单过渡金属羟基氧化物中具有最高的本征活性，但是由于 FeOOH 在碱性电解液尤其是高电极电位下容易生成可溶性的 FeO_4^{2-} ，FeOOH 没有明显的氧化还原峰，以及其导电性差等因素，对于纯的 FeOOH 在实际测试过程表现出的较差的产氧活性和理论高性能之间的矛盾，目前还没有合适的解释 [58]。Luo 等 [59] 发现通过高温短时间煅烧除

去 α -FeOOH 表面吸附水的方法, 可以提高 α -FeOOH 的产氧活性和稳定性, 通过理论计算发现, 表面吸附水会与 FeOOH 表面的 O 形成强的氢键, 影响活性位点对 OH^- 的吸附和氧化, 从而影响了其产氧的活性, 如图 6 所示。Zhu 等^[60] 制备了亚稳态、大孔道结构的类 β 相 (schwertmannite) FeOOH 薄膜电极, 并且在其表面负载了少量 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。在外加偏压下, 覆盖在亚稳态类 β 相 FeOOH 表面的 Ni^{2+} 会以某种离子或离子团的形式进入到类 β 相 FeOOH 的结构孔道, 与孔道周边的 Fe 原子成键形成 NiFe_2O_4 , 使得双层催化剂的产氧活性和稳定性都大幅提升。 α -FeOOH 的晶型结构稳定, 没有大孔道。因此在外加偏压下, α -FeOOH/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并没有展现出特殊的变化, 仅是单纯性能的叠加, 产氧活性也小于 β -FeOOH/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。因此, 在 FeOOH、NiOOH 双层电催化剂中, FeOOH 的晶相对 Fe/Ni 双层结构催化剂的性能有较大影响。

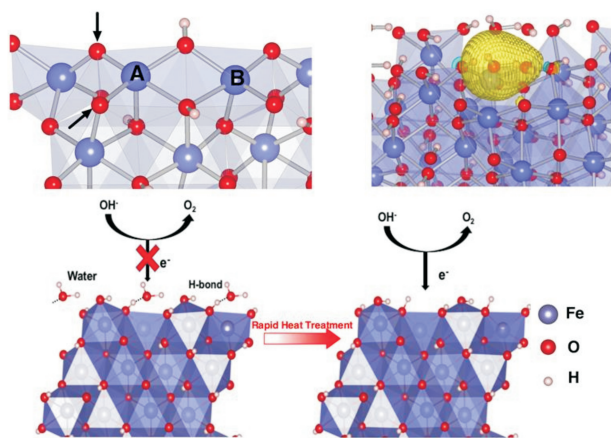


图6 α -FeOOH (021)面, 电荷密度及快速退火提高 α -FeOOH 电催化活性的可能机理示意图^[59]

Fig. 6 Schematics of the (021) surface of α -FeOOH, charge density and a proposed mechanism for improved electrocatalytic activity of α -FeOOH after rapid heat treatment^[59]

电催化剂本身的性能固然重要, 其与半导体材料之间的接触对电极性能也有重要影响。Kim 等^[61] 对 FeOOH 和 NiOOH 负载对 BiVO_4 电极性能的影响做了详细的研究。 $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ 的负载方式要比 $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$ 具有更高的光电化学水氧化活性, 其原因在于在 $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$ 界面的载流子复合要比 $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ 严重, 但是 $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$ 具有相对较好的开启电势。进一步研究表明, 这是由于 NiOOH/电解液接触界面可以导致一个更合适的亥姆霍兹层电位降。因此通过构筑 $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ 双层电催化剂, 优化半导体/电催化还有电催化/电解液的界面, 使得 BiVO_4 光阳极的性能得到了大幅的提升。在此研究后, FeOOH/NiOOH

双层电催化剂几乎已经成为了钒酸铋电极不可缺少的部分^[47, 62-63]。Liu 等^[64] 同时也研究了 FeOOH 层在 Ta_3N_5 上的作用。他们认为 FeOOH 起了空穴存储的作用, 通过在 Ta_3N_5 上引入 FeOOH, 可以起到将空穴从 Ta_3N_5 存储到 FeOOH 中的作用, 从而提高了稳定性。2016 年, 该课题组依旧通过引入 TiO_2 钝化层和 FeOOH/NiOOH 双层, 使得 Ta_3N_5 在 $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 的光电流达到了 $12.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 接近了理论值^[42]。Liao 等^[65-66] 发现 FeB 和 Fe_xS 助催化剂都可以抑制光生载流子的复合, 提高 Fe_2O_3 光电极的水分解性能。但目前在 Fe_2O_3 上降低开启电势最有效的催化剂为 NiFeO_x ^[7, 67]。关于 Fe_2O_3 的开启电势差, Du 等^[68] 认为是由于 Fe_2O_3 大量的表面态导致费米能级钉扎, 通过 NiFeO_x 助催化剂的引入, 最大程度降低了表面费米能级的钉扎效应, 因此获得了较好的开启电势。Sohn 等^[69] 研究了将 NiFeO_x 负载在 Fe_2O_3 上后光生载流子的迁移, 他们通过瞬态光栅技术发现, 负载了 NiFeO_x 后, 电极表面捕获的空穴数量增加了, 但是捕获的电子数量没有变化, 这表明其光电化学性能的增加是来自于表面空穴浓度的增加, 减小了表面复合的效果。

3 结 语

综上所述, 虽然光电化学水分解电池是理想、高效、低成本的利用太阳能制取氢气的方法, 但是单一光电极性能过低会导致所组成的器件无法达到真正的无偏压工作或者效率过低。本文主要结合作者课题组的研究和国内外研究进展, 列举了通过对光电极进行微观形貌调控、离子掺杂、表面偏析相的消除和表面钝化层修饰提高光电极性能的方法。同时也对近年来过渡金属电催化剂的发展, 尤其是铁、镍羟基氧化物的研究和其在提高半导体光电极上展现出的优异的效果进行了阐述。除此之外, 还可以结合瞬态吸收和瞬态荧光光谱等技术, 对半导体光生载流子的在超快时间内的动力学进行研究, 探究不同的形貌、掺杂、表面修饰等对光生载流子的传输、复合的影响, 更加了解光电极在光电化学分解水中的基础问题, 从而可以选择最合适的改性方式。通过这些方法对光电极载流子分离、复合和传输等方面进行改进, 期望能使光阴极与光阳极拥有更高的性能, 组成器件后拥有更大的匹配电流, 获得更高的无偏压太阳能分解水效率, 实现真正的规模化应用。

参考文献 References

- [1] Kudo A, Miseki Y. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(1): 253-278.
- [2] Lewis N S. *Science*[J], 2016, 351(6271): 353-353.
- [3] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. *Chemical Reviews*[J],

- 2010, 110(11): 6446–6473.
- [4] Hu S, Xiang C, Haussener S, *et al. Energy and Environmental Science* [J], 2013, 6(10): 2984–2993.
- [5] Zhang K, Ma M, Li P, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2016, 6(15): 1600602.
- [6] Li D, Shi J, Li C. *Small* [J], 2018, 14(23): 1704179.
- [7] Jang J, Du C. Ye Y, *et al. Nature Communications* [J], 2015, 6(1): 7447–7447.
- [8] Chen M, Liu Y, Li C, *et al. Energy and Environmental Science* [J], 2018, 11(8): 2025–2034.
- [9] Pan L, Kim J H, Mayer M T, *et al. Nature Catalysis* [J], 2018, 1(6), 412–420.
- [10] Kobayashi H, Sato N, Orita M, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2018, 11(10): 3003–3009
- [11] Zhu Kaijian (朱凯健), Luo Wenjun (罗文俊), Guan Zhongjie (关中杰), *et al. Journal of Electrochemistry* (电化学) [J], 2016, 22(4): 368–381.
- [12] He Y, Thome J E, Wu C H, *et al. Chem* [J], 2016, 1(4): 640–655.
- [13] Kment S, Riboni F, Pausova S, *et al. Chemical Society Reviews* [J], 2017, 46(12): 3716–3769.
- [14] Wang S C, Tang F Q, Wang L Z. *Journal of Inorganic Materials* [J], 2018, 33(2): 143–197
- [15] Zhao X, Luo W, Feng J, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2014, 4(9): 1301785.
- [16] Zhang C, Luo W, Wen X, *et al. Journal of Physics D: Applied Physics* [J], 2017, 50(44): 445102.
- [17] Guan Z, Luo W, Xu Y, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(8): 5432–5438.
- [18] Wen X, Luo W, Guan Z, *et al. Nano Energy* [J], 2017, 41: 18–26.
- [19] Kim J Y, Magesh G, Youn D H, *et al. Scientific Reports* [J], 2013, 3: 2681.
- [20] Shen S, Lindley S A, Chen X, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2016, 9(9): 2744–2775.
- [21] Wheeler D A, Wang G, Ling Y, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2012, 5(5): 6682–6702.
- [22] Tilley S D, Cornuz M, Sivula K, *et al. Angewandte Chemie International Edition* [J], 2010, 49(36): 6405–6408.
- [23] Liu T, Ling Y, Yang Y, *et al. Nano Energy* [J], 2015, 12: 169–177.
- [24] Luo Z, Wang T, Zhang J, *et al. Angewandte Chemie International Edition* [J], 2017, 56(42): 12878–12882.
- [25] Liao A, He H, Tang L, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(12): 10141–10146.
- [26] Liu Y, Liu J, Luo W, *et al. Journal of Physics D: Applied Physics* [J], 2017, 50(25): 255502.
- [27] Hu Y S, Kleiman S A, Forman A J, *et al. Chemistry of Materials* [J], 2008, 20(12): 3803–3805.
- [28] Wang G, Ling Y, Wheeler D A, *et al. Nano Letters* [J], 2011, 11(8): 3503–3509.
- [29] Cao D, Luo W, Li M, *et al. CrystEngComm* [J] 2013, 15(13): 2386–2391.
- [30] Sivula K, Zboril R, Le Formal F, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2010, 132(21): 7436–7444.
- [31] Li M, Yang Y, Ling Y, *et al. Nano Letters* [J], 2017, 17(4): 2490–2495.
- [32] Ingler J W B, Baltrus J P, Khan S U. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2004, 126(33): 10238–10239.
- [33] Lin Y, Xu Y, Mayer M T, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(12): 5508–5511.
- [34] Qi X, She G, Wang M, *et al. Chemical Communications* [J], 2013, 49(51): 5742–5744.
- [35] Li M, Luo W, Liu B, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2011, 99(11): 112108.
- [36] Luo W, Li Z, Yu T, *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(8): 5076–5081.
- [37] Li M, Luo W, Cao D, *et al. Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52(42): 11016–11020.
- [38] Guan Z, Luo W, Feng J, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(15): 7840–7848.
- [39] Wang T, Luo W, Wen X, *et al. ChemNanoMat* [J] 2016, 2(7): 652–655.
- [40] Gui Q, Xu Z, Zhang H, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(19): 17053–17058.
- [41] Chen Y W, Prange J D, Dühnen S, *et al. Nature Materials* [J], 2011, 10(7): 539.
- [42] Liu G, Ye S, Yan P, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2016, 9(4), 1327–1334.
- [43] Wang L, Zhou X, Nguyen N T, *et al. Advanced Materials* [J], 2016, 28(12): 2432–2438.
- [44] Zhong M, Hisatomi T, Sasaki Y, *et al. Angewandte Chemie* [J], 2017, 129(17): 4817–4821.
- [45] Zhang P, Wang T, Gong J, *Chemical Communications* [J], 2016, 52(57): 8806–8809.
- [46] Liu J, Luo W, Zhu K, *et al. RSC Advances* [J], 2017, 7(49): 30650–30656.
- [47] Lee D K, Choi K S. *Nature Energy* [J], 2018, 3(1): 53.
- [48] Kanan M W, Nocera D G. *Science* [J], 2008, 321(5892): 1072–1075.
- [49] Ma Y, Kafizas A, Pendlebury S R, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2016, 26(27): 4951–4960.
- [50] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2014, 136(18): 6744–6753.
- [51] Burke M S, Kast M G, Trotochaud L, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(10): 3638–3648.
- [52] Friebe D, Louie M W, Bajdich M, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(3): 1305–1313.
- [53] Gong L, Chng X Y E, Du Y, *et al. ACS Catalysis* [J], 2017, 8(2): 807–814.
- [54] Klaus S, Cai Y, Louie M W, *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119(13): 7243–7254.
- [55] Swierk J R, Klaus S, Trotochaud L. *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119(33): 19022–19029.

- [56] Burke M S, Zou S, Enman L J, *et al. The Journal of Physical Chemistry Letters* [J], 2015, 6(18): 3737–3742.
- [57] Subbaraman R, Tripkovic D, Chang K C, *et al. Nature materials* [J], 2012, 11(6): 550.
- [58] Zou S, Burke M S, Kast M G, *et al. Chemistry of Materials* [J], 2015, 27(23): 8011–8020.
- [59] Luo W, Jiang C, Li Y, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(5): 2021–2028.
- [60] Zhu K, Luo W, Zhu G, *et al. Chemistry-An Asian Journal* [J], 2017, 12(20): 2720–2726.
- [61] Kim T W, Choi K S. *Science* [J], 2014: 1245026.
- [62] Kim T W, Ping Y, Galli G A, *et al. Nature Communications* [J], 2015, 6: 8769.
- [63] Kuang Y, Jia Q, Nishiyama H, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2016, 6(2): 1501645.
- [64] Liu G, Shi J, Zhang F, *et al. Angewandte Chemie* [J], 2014, 126(28): 7423–7427.
- [65] Liao A, He H, Fan Z, *et al. Journal of Catalysis* [J], 2017, 352: 113–119.
- [66] Liao A, Chen R, Fan F, *et al. Chemical Communications* [J], 2018, 54(98): 13817–13820.
- [67] Thorne J E, Jang J W, Liu E Y, *et al. Chemical Science* [J], 2016, 7(5): 3347–3354.
- [68] Du C, Yang X, Mayer M T, *et al. Angewandte Chemie* [J], 2013, 125(48): 12924–12927.
- [69] Sohn W Y, Kuwahara S, Thorne J E, *et al. ACS Omega* [J], 2017, 2(3): 1031–1035.

(编辑 张雨明)

* * * * *



专栏特约编辑邹志刚

邹志刚: 男, 1955年生, 日本东京大学理学博士, 南京大学物理学和材料学博士生导师, 中国科学院院士, 发展中国家科学院院士。教育部“长江学者奖励计划”特聘教授, 两届国家重点基础研究发展计划(“973”)项目首席科学家, 教育部创新团队负责人, 总装备部“国民核生化灾害防护国家重点实验室”学术负责人, 中国光化学及光催化专业委员会主任委员, 中国氢能源及燃料电池产业创新战略联盟战略指导委员会委员, 中国空间技术研究空间站科学技术实验科学委员会共同主席, 中国空间技术研究太空探索实验科学委员会共同主席。兼任日本北海道大学特任教授和日本国家材料研究所(NIMS)客座研究员。现为南京大学环境材料与



特约撰稿人张礼知

再生能源研究中心主任, 江苏省纳米技术重点实验室主任, 南京大学昆山创新研究院院长。长期从事光催化材料的设计、制备、反应机理及其应用的基础研究。在 *Nature*, *PRL*, *Advanced Materials*, *Angew Chem Int Ed*, *JACS* 等一流国际期刊发表 SCI 科学论文 560 余篇, 他引 20148 余次。获国家发明专利 77 项、美国专利 1 项、日本专利 2 项, 7 项发明专利已成功进行产业化转化。2012、2016 年获江苏省科学技术一等奖, 2014 年获得国家自然科学基金二等奖。2018 年获得日内瓦国际发明展金奖及阿卜杜拉国王大学特别奖。

张礼知: 男, 1973年生, 现任华中师范大学化学学院副院长、博士生导师、环境与应用化学研究所所长。国家杰出青年科学基金获得



特约撰稿人周勇

者, 教育部“长江学者奖励计划”特聘教授, 科技部中青年科技创新领军人才, 中组部万人计划科技领军人才。长期从事污染控制化学、光催化和纳米环境催化材料的研究。已获授权专利 30 余项。在 *Acc. Chem. Res.*, *Nature Commun.*, *JACS*, *Angew. Chem.*, *Adv. Mater.*, *ES&T* 等 SCI 源学术期刊发表论文 230 多篇, 其中 19 篇入选 ESI 高被引论文, 4 篇入选 ESI 热点论文。截至 2019 年 1 月论文已被引用 20980 余次, 其中他引 20290 余次, H 因子 80。2012 年入选湖北省高端人才引领培养计划和湖北省高层次人才工程, 2014~2018 年连续入选国际著名科学技术出版商 Elsevier 化学领域中国高被引学者榜单, 2015 年获教育部高等学校科学研究优秀成果奖(科学



特约撰稿人罗文俊

技术) 自然科学二等奖(第一完成人), 2018 年入选 Clarivate (Web of Science) 交叉学科全球高被引科学家榜单。

周勇: 男, 1972年生, 教授, 博士生导师。教育部“新世纪优秀人才支持计划”入选者。2000 年获中国科学技术大学博士学位, 先后在日本京都大学、德国马普胶体与界面研究所(洪堡学者)、日本国立物质材料研究所(NIMS)、日本国立产业技术综合研究所(AIST)等研究机构从事科学研究工作。主要从事人工光合成二氧化碳转化为可再生碳氢燃料方面的应用基础研究, 研究兴趣还包括新型高效光催化剂、新型纤维状太阳能电池和储能电池等。目前, 以第一作者或通讯作者在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Nano Lett.*, *Adv. Mater.*, *Adv.*

Funct. Mater. 等国际知名期刊发表了 160 余篇论文, 受邀在 *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.*, *Chem. Mater.* 等期刊上撰写 16 篇综述文章, H 因子为 48, 其中 32 篇论文他引超过 100 次, 单篇最高他引超过 1000 次, 18 篇论文曾入选 ISI Web of Science 统计的“过去十年高引频论文”。主编 3 本英文专著(Springer 等出版社出版)。多次受邀在国内外相关学术会议上做邀请报告或主持会议。

罗文俊: 男, 1979年生, 副教授, 主要从事太阳能转化与存储材料研究。主持了国家重点研发计划(政府间国际科技创新合作重点专项)项目 1 项、国家自然科学基金面上项目 1 项、国家自然科学基金青年基金 1 项、江苏省高校自然科学研究面上项目 1 项, 参与完成了 2 项“973”项目。在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Energy Environ. Sci.*, *Adv. Energy Mater.*, *Nano Energy* 等 SCI 期刊上发表论文 60 余篇, 总被引 4000 余次。申请了中国发明专利 8 项, 授权 3 项。获 2017 年江苏省科学技术一等奖(第二完成人)和 2013 年江苏省科学技术一等奖(第四完成人)。