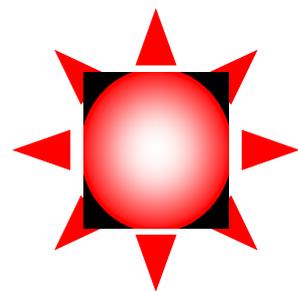




# 光催化太阳能-化学能转化



太阳能



化学能(太阳燃料)

宗旭

大连海事大学，船舶洁净能源研究中心

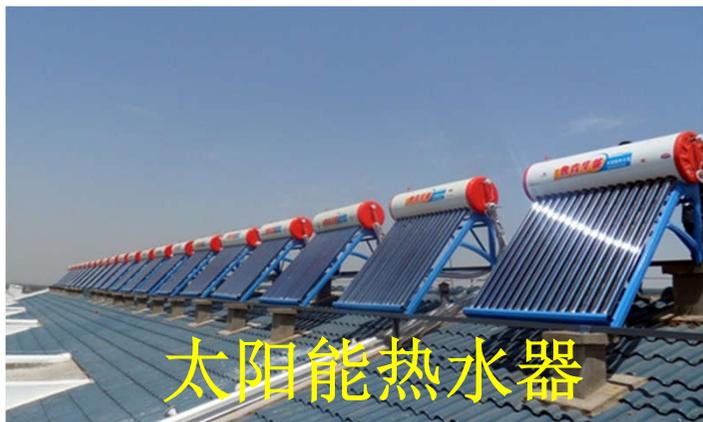
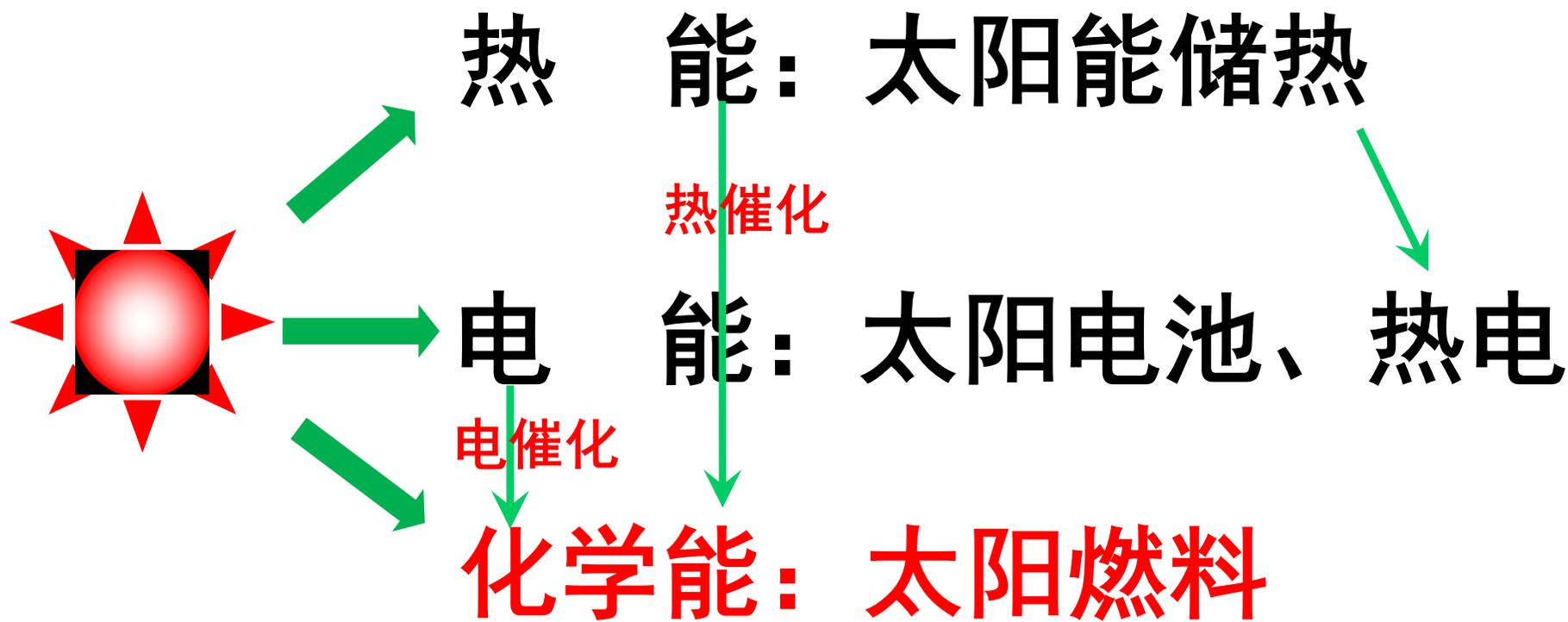
# 提纲

---

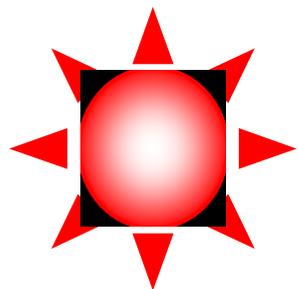
**1、光催化基础知识**

**2、光催化研究前沿**

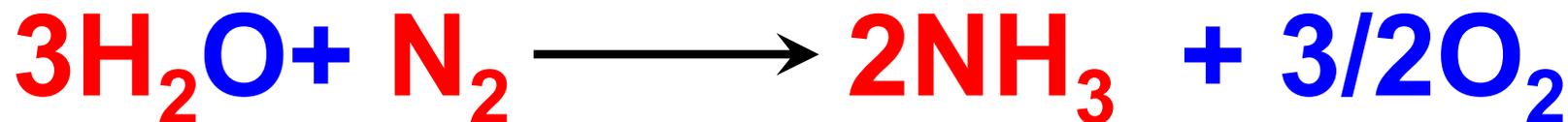
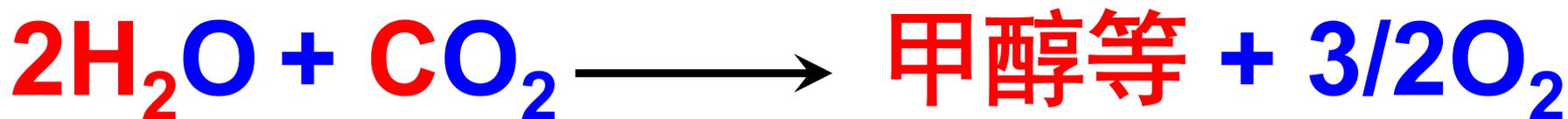
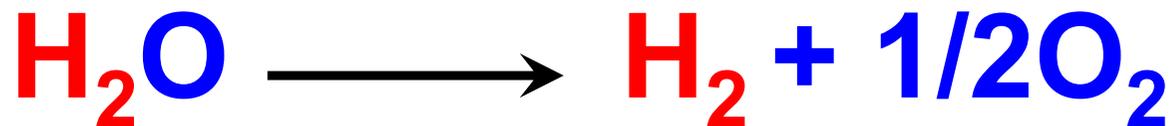
# 太阳能转化利用的主要方式



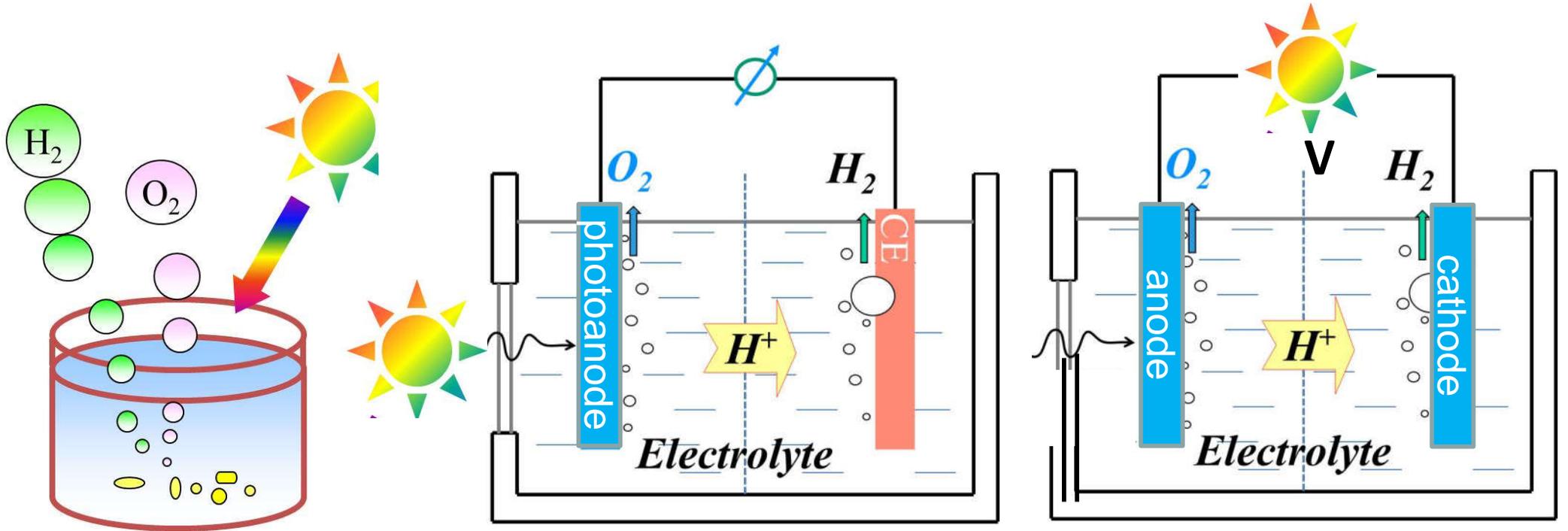
# 制备太阳燃料涉及的一些基本化学反应



太阳能  $\longrightarrow$  化学能 (太阳燃料)



# 制备太阳燃料的几种方式



光催化

photocatalysis

采用半导体颗粒

光电催化

photoelectrocatalysis

采用半导体薄膜

光伏-电催化

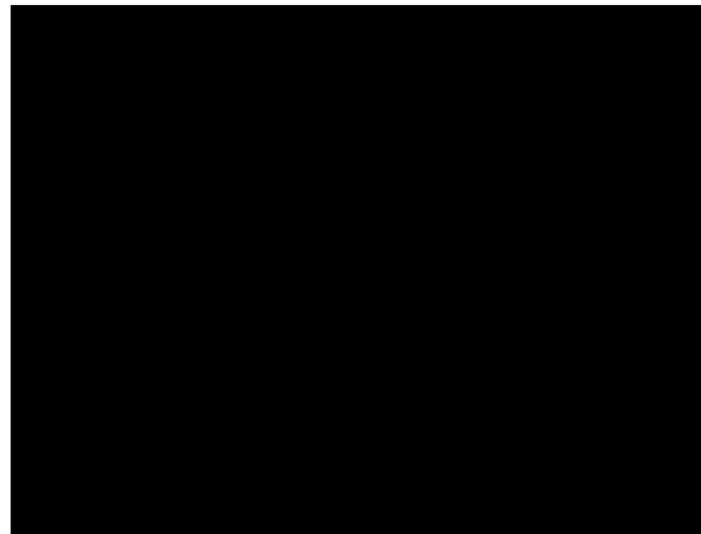
photovoltaic-electrocatalysis

采用太阳能电池-电催化剂

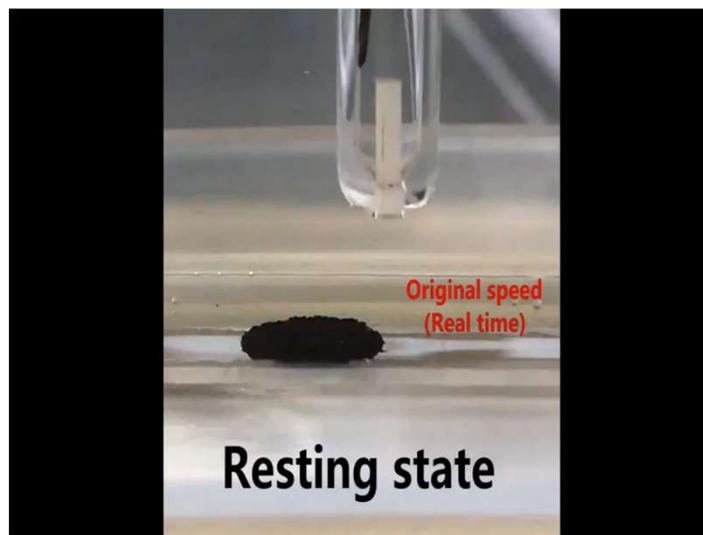
# 太阳能制氢实验演示



光催化

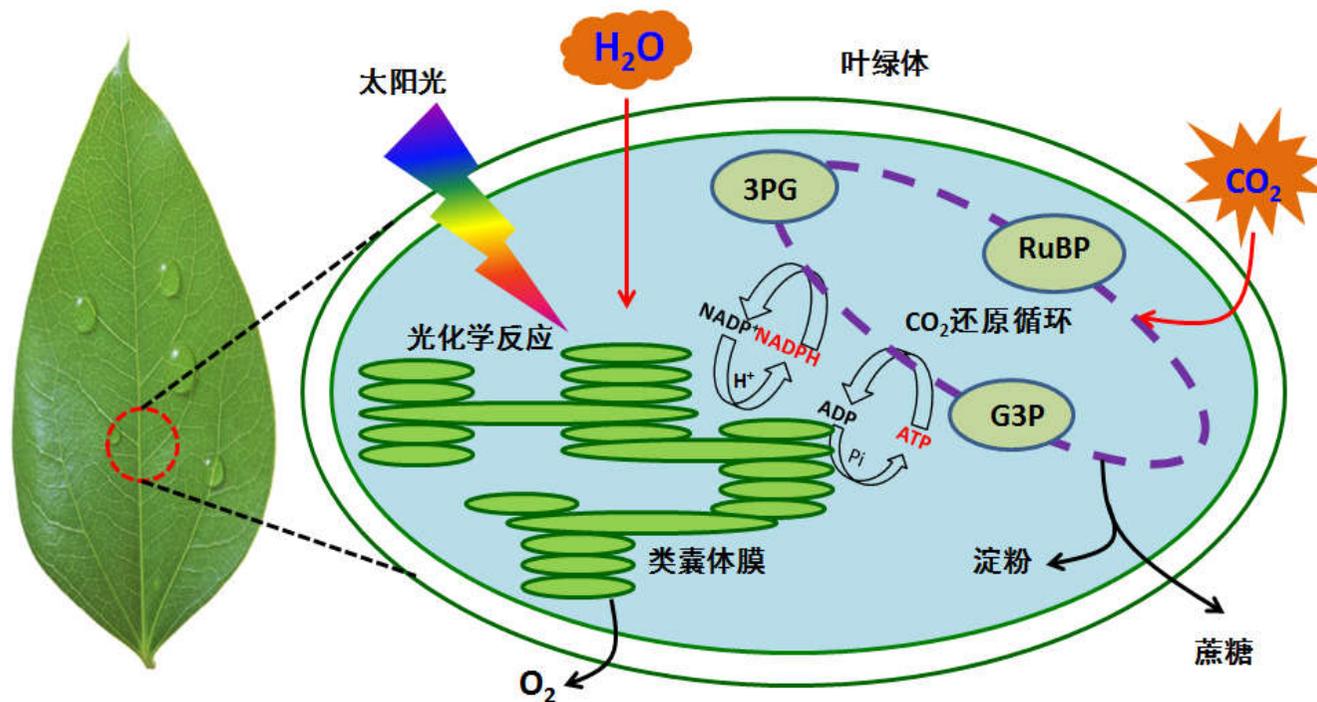


光电催化



光伏-电催化

# 光合作用



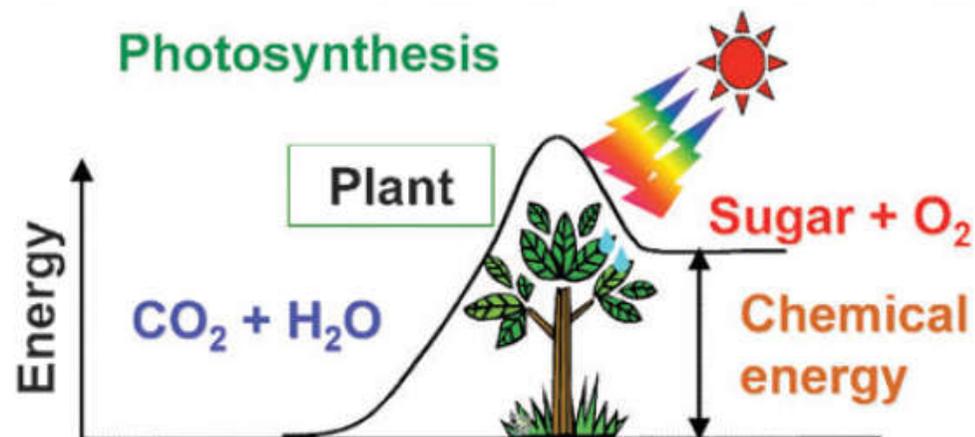
**光合作用**:指含有叶绿体的绿色植物和某些细菌,在光照下,经过光反应和碳反应(旧称暗反应),利用光合色素将二氧化碳(或硫化氢)和水转化为有机物,并释放出氧气的生化过程;同时也有将光能转变为有机物中化学能的能量转化过程。是地球上最大规模的太阳燃料合成过程。

植物	能量利用效率
代表性植物	0.2–2%
代表性农作物	1–2%
甘蔗	7–8% peak

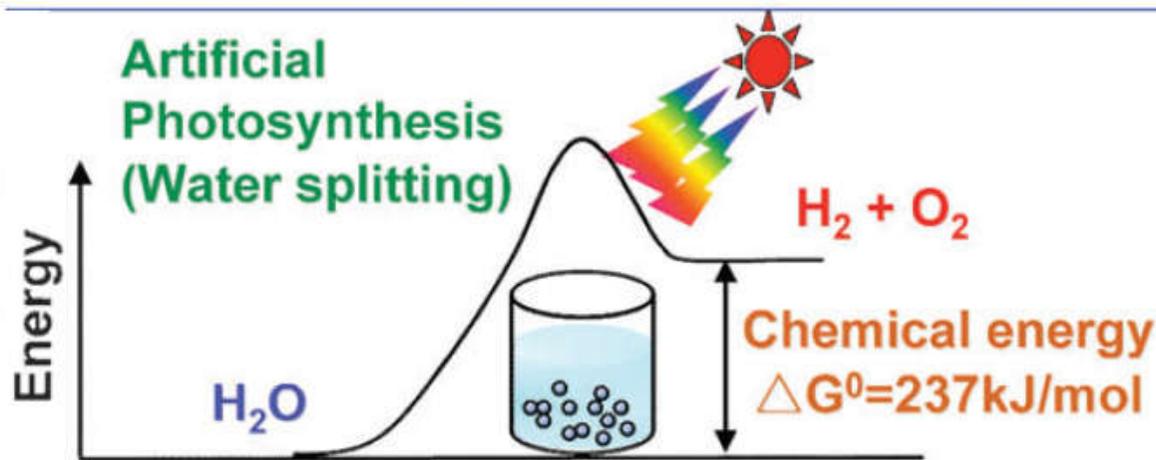
绿色植物光合作用的太阳能转化利用效率普遍处于较低水平,难以达到工业应用需求。

# 自然光合成 Vs. 人工光合成

自然光合作用

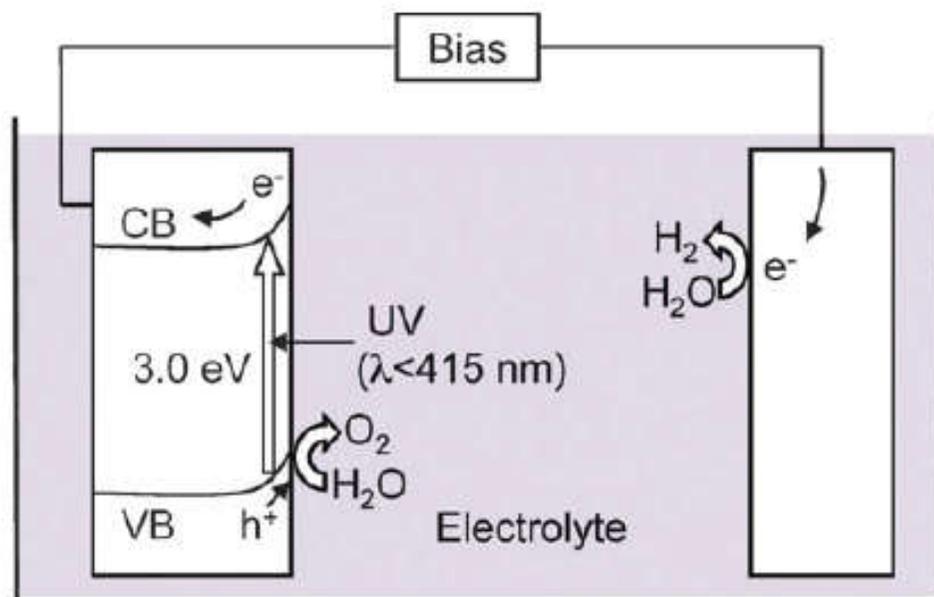


人工光合成



效仿自然光合作用，采用人工光合成手段实现太阳能的高效转化与存储？

# 光催化研究的兴起

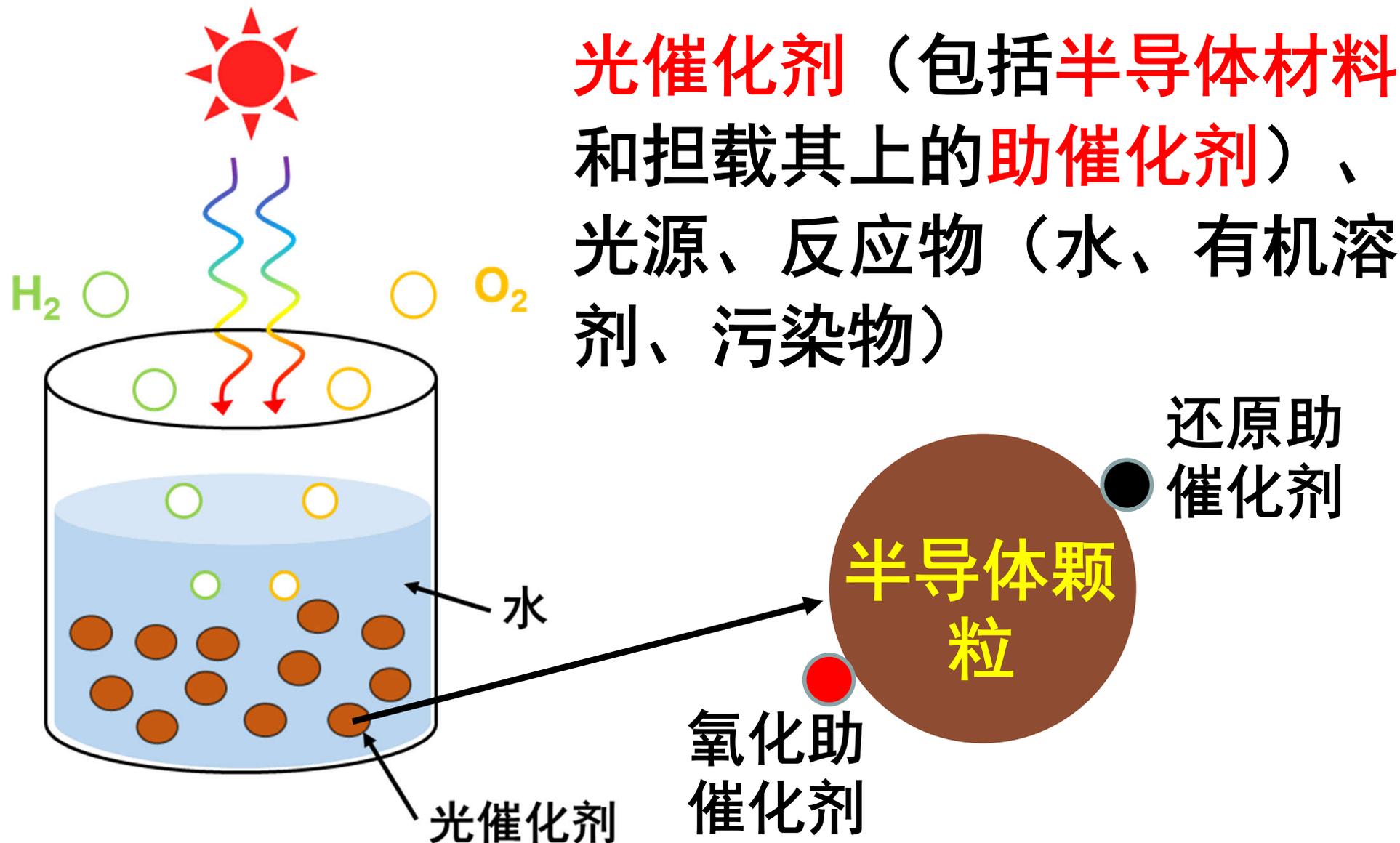


n-型  $\text{TiO}_2$  光阳极

铂对电极

光（电）电催化分解水现象由日本科学家藤岛昭（Fujishima Akira）和本多健一（Honda Kenichi）于1972年发现。他们在进行电解水研究时发现，当用紫外光照射 $\text{TiO}_2$ 半导体光阳极时，在阳极和阴极表面分别生成氧气（ $\text{O}_2$ ）和氢气（ $\text{H}_2$ ）。该研究首次揭示了利用半导体材料进行光（电）催化分解水制氢的可行性，这一现象被称为“本多-藤岛”效应。

# 光催化反应系统的基本要素



# 光催化剂 (photocatalyst)

**光催化剂**：指在光激发下能够起催化作用的化学物质的统称，即光激发条件下，自身不发生变化，却可以促进化学反应发生的一类物质。是光催化研究的主要对象。

**多相光催化剂**：一般指无机半导体材料（如 $\text{TiO}_2$ ）作为捕光材料的光催化体系；

**均相光催化剂**，也称分子催化剂，多指具有光敏性基团的金属有机配合物或光敏分子（如染料）作为捕光材料的光催化体系。



# 助催化剂 (co-catalyst)

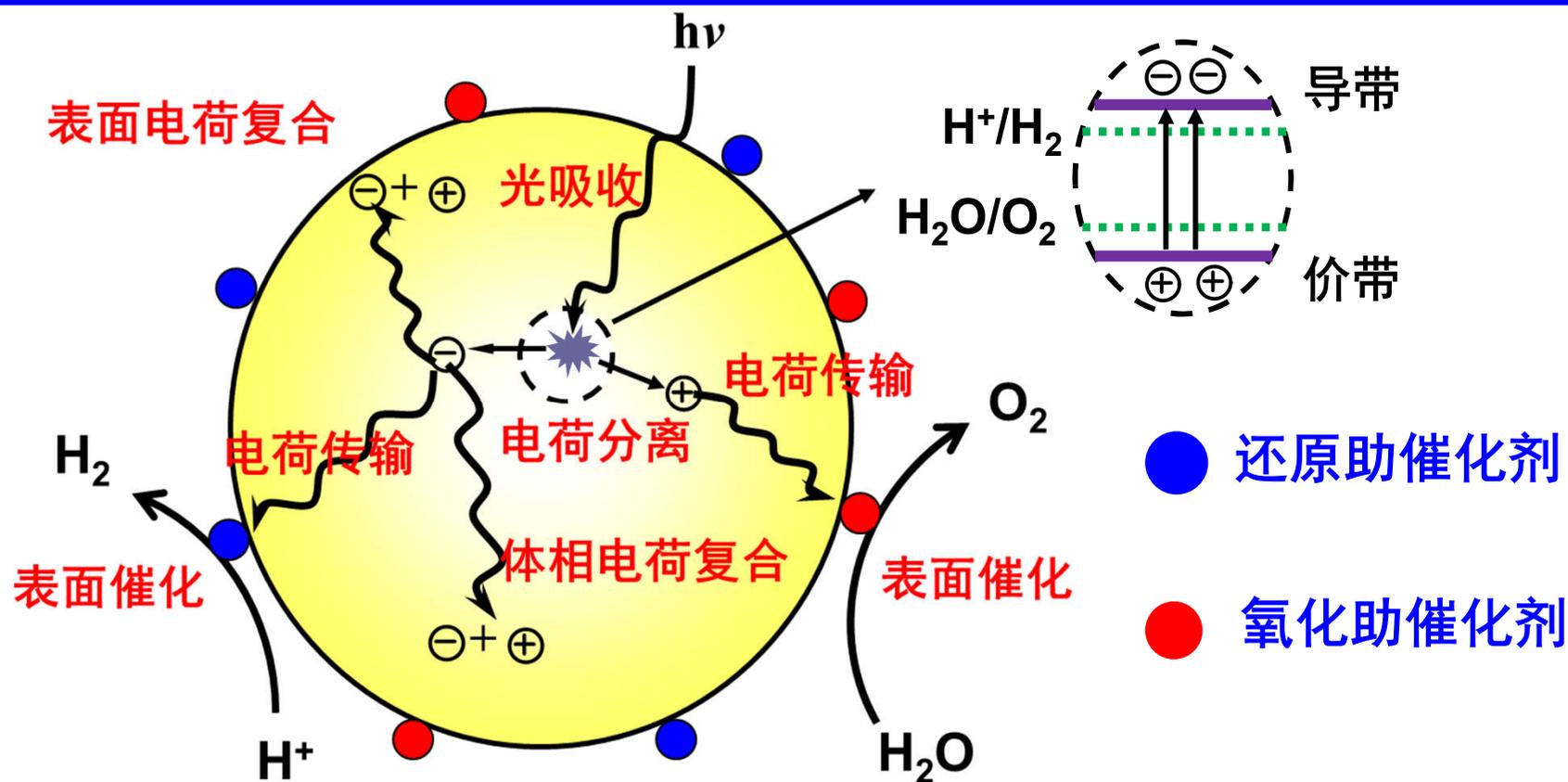
---

**助催化剂：**半导体材料表面通常缺乏催化反应的活性位点，导致反应速率很低。为了加速表面催化反应，通常在捕光半导体材料表面担载助催化剂，促进表面催化反应速率。助催化剂分为还原和氧化助催化剂。

**还原助催化剂：**主要作用是捕获光生电子，并为还原反应提供反应位点。常用的还原助催化剂有Pt、Ru、Rh、Pd、Au等贵金属及其化合物以及一些分子催化剂；

**氧化助催化剂：**主要作用是捕获光生空穴，并为氧化反应提供反应位点。常用的氧化助催化剂包括 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等金属氧化物、钴、镍基磷酸盐剂分子催化剂。

# 光催化反应基本过程和原理

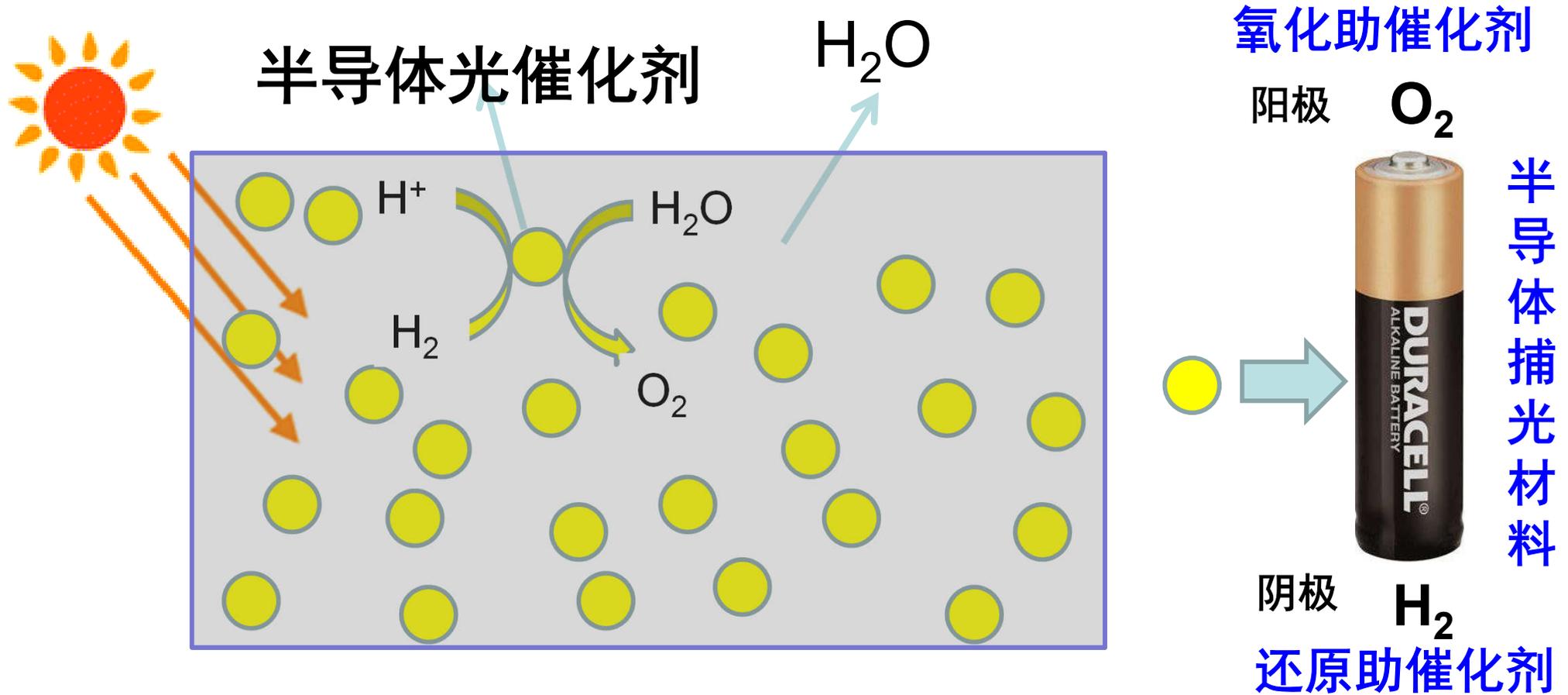


**I、光吸收：**半导体吸收能量大于其带隙的光子，将电子从半导体价带激发到导带，在导带产生电子，在价带产生空穴；空穴具有氧化能力，电子具有还原能力；

**II、电荷分离、传输：**光生电子和空穴分离并迁移到半导体表面；

**III、表面催化：**电子空穴在助催化剂发生还原和氧化反应。

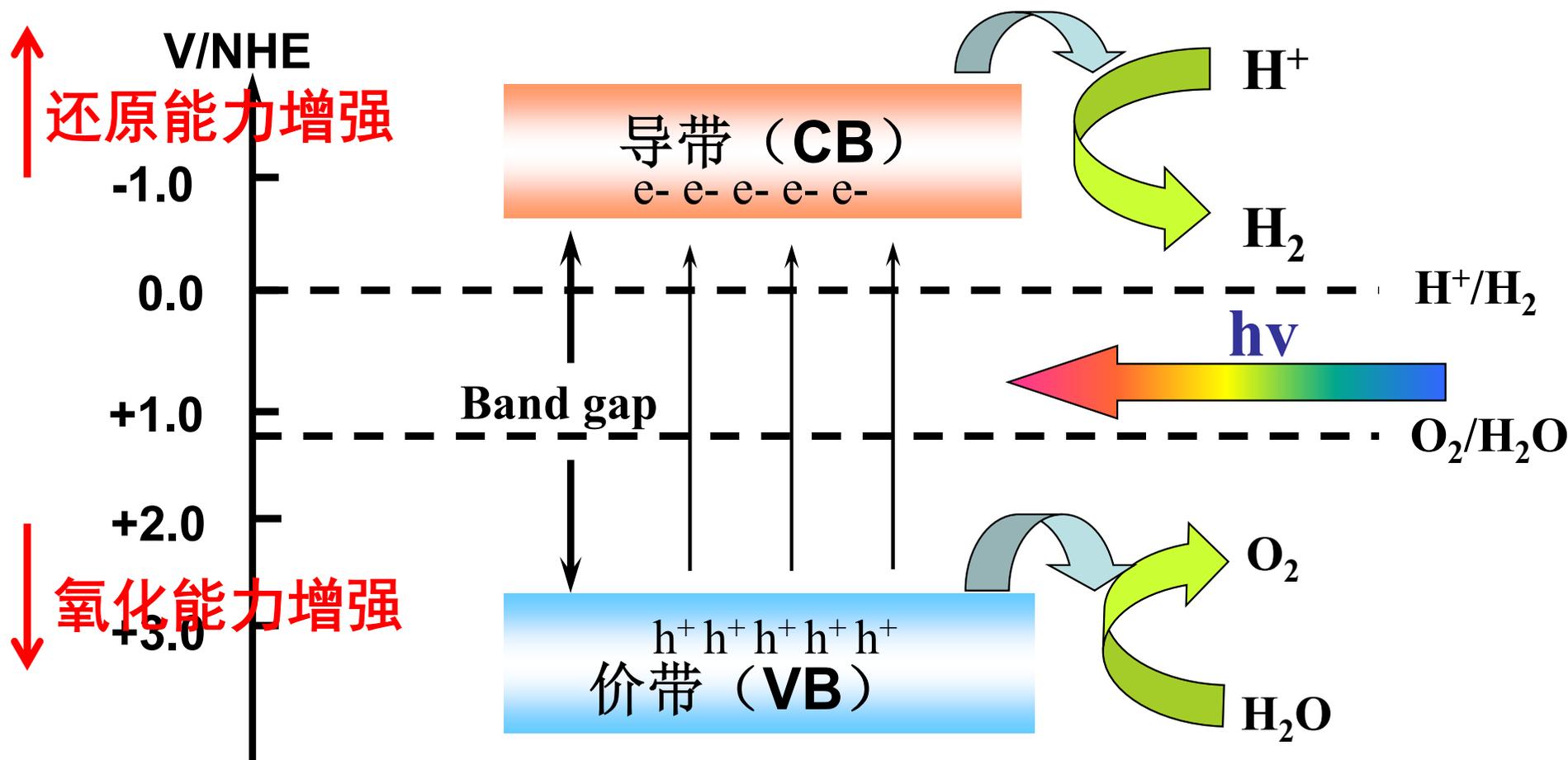
# 光催化剂：微型电池



每个半导体颗粒就像是一个光诱导的微型电池

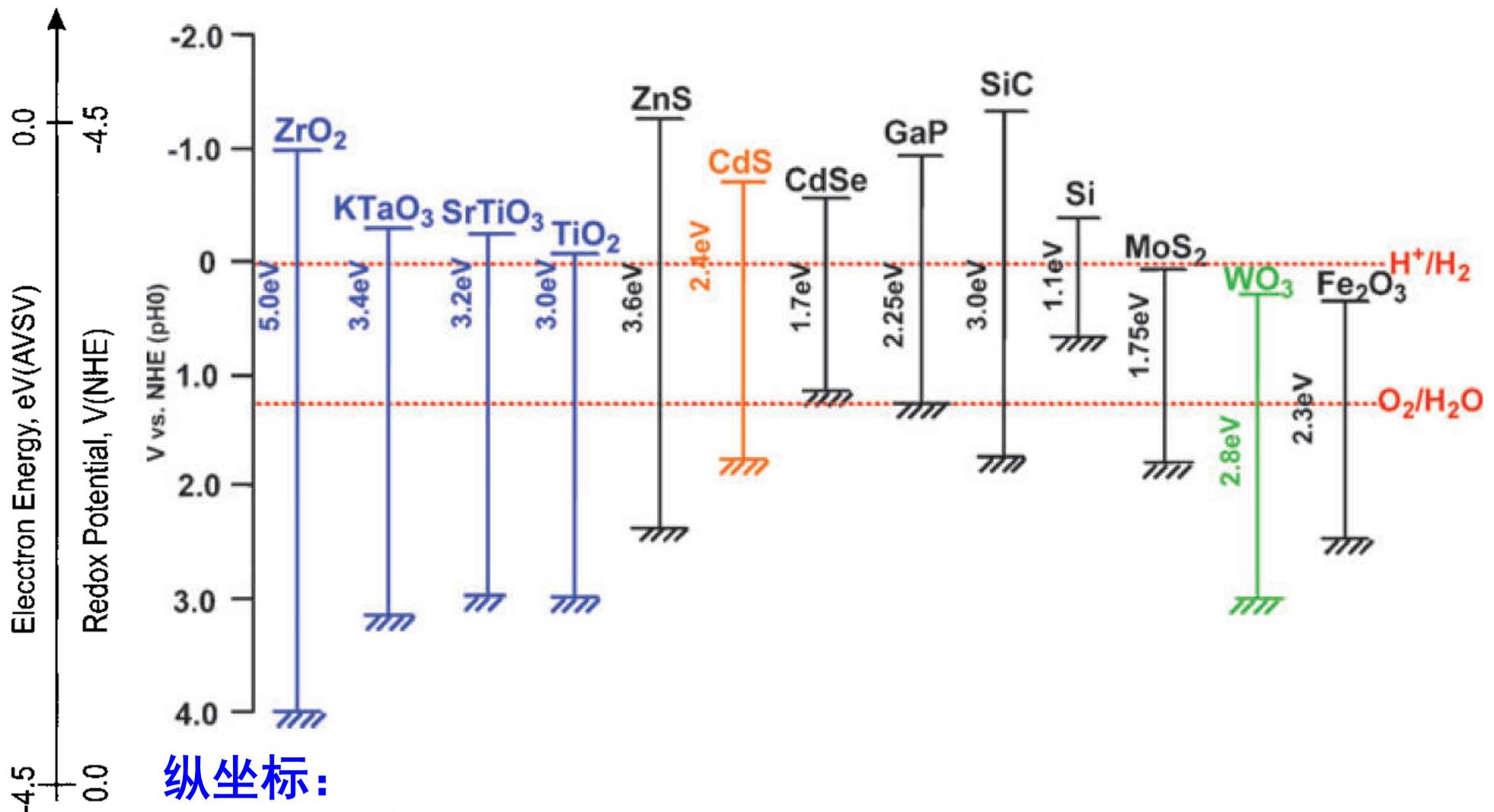


# 半导体能带对分解水反应的热力学考虑



- ① 半导体材料的带隙必须大于水的理论分解电压，即1.23 eV;
- ② 半导体材料的价带和导带位置必须分别满足将水还原成氢气和氧化成氧气的电位要求。具体地讲，就是光催化剂价带的位置应比  $O_2/H_2O$  的电位更正，而导带的位置应比  $H_2/H_2O$  更负。

# 一些半导体材料的能带位置图

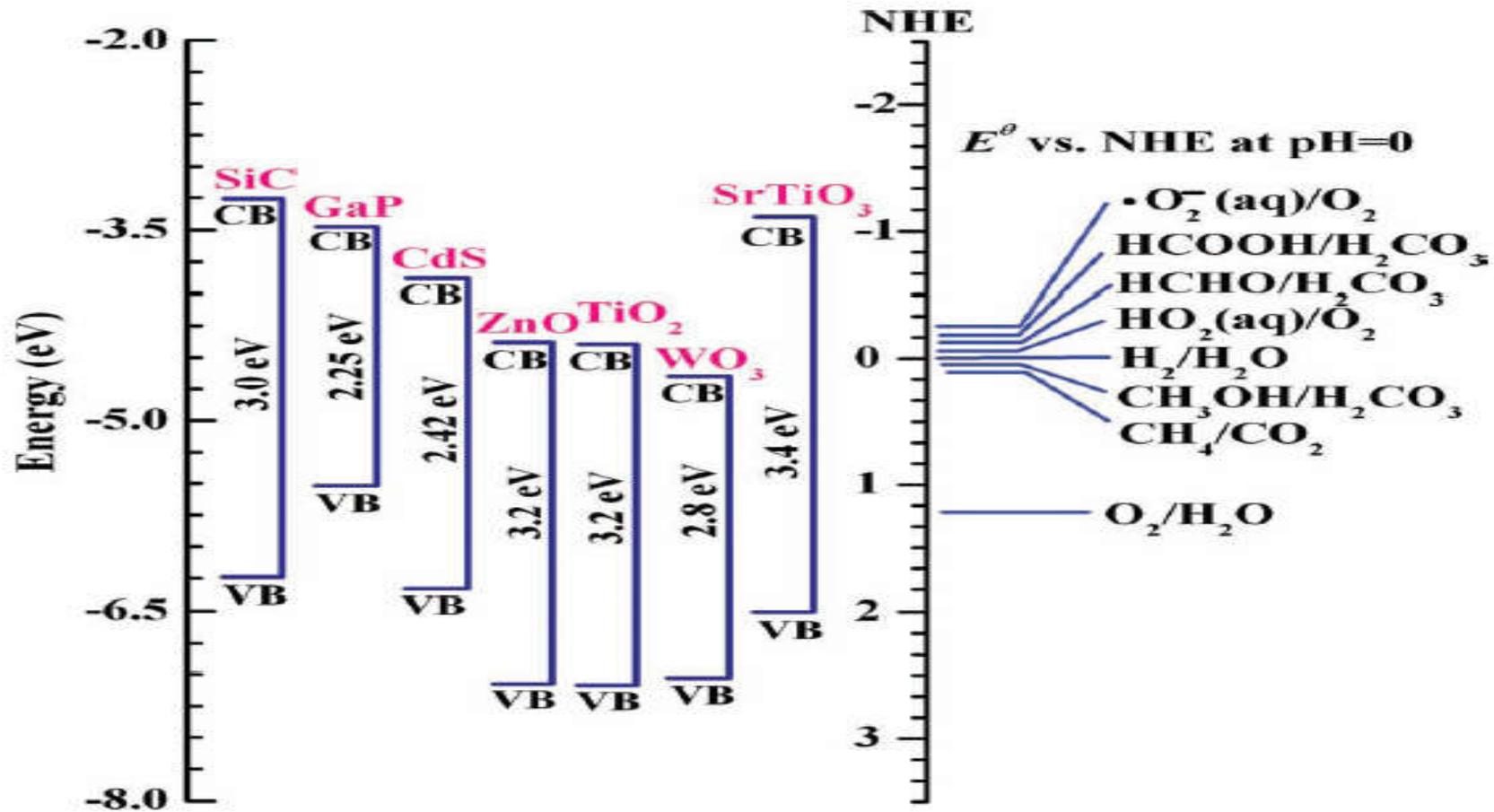


纵坐标:

- 绝对真空能级 (the absolute vacuum scale , AVS);
- 一般氢电极 (normal hydrogen electrode, NHE)

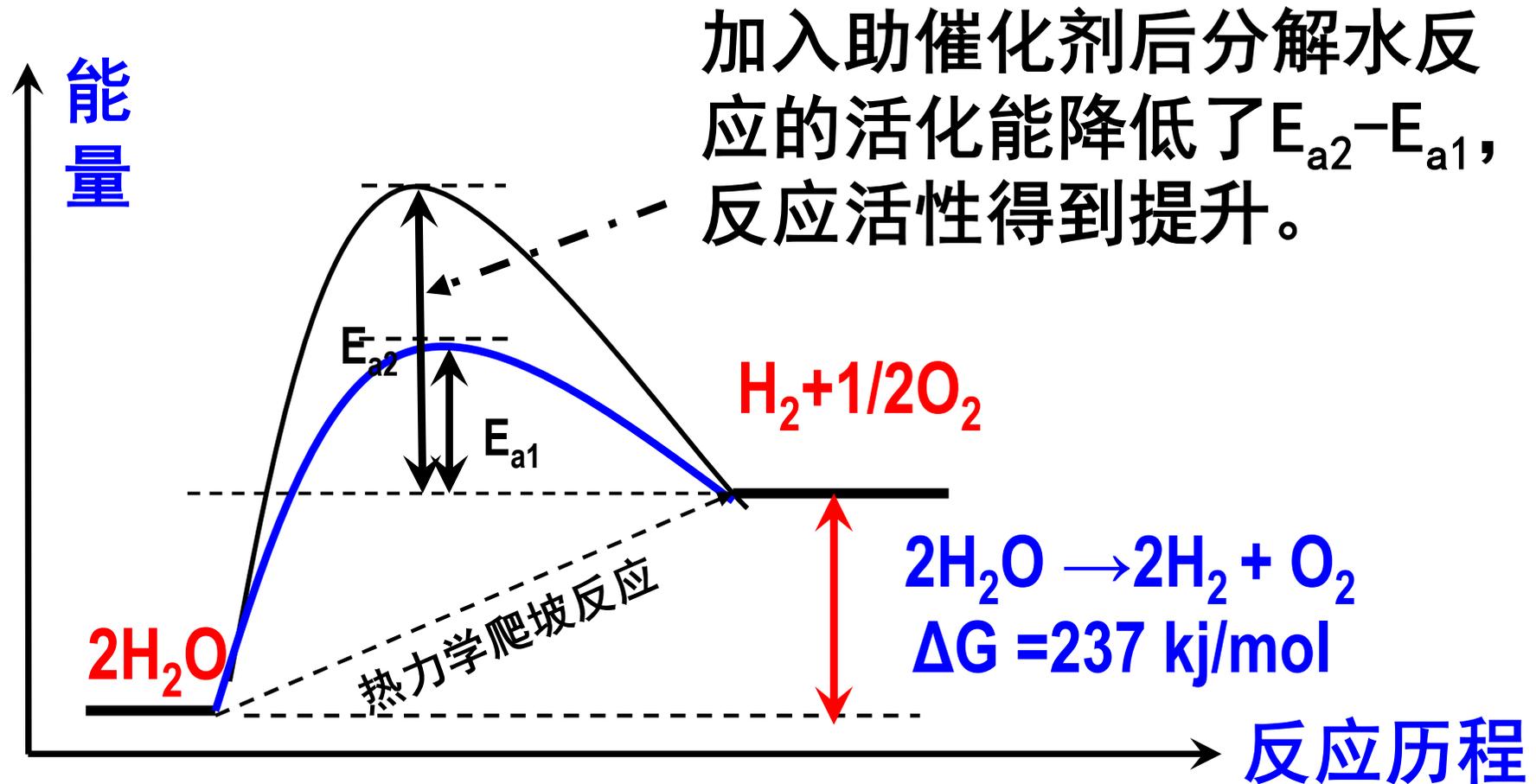
不同标度的数值关系:  $AVS (eV) = NHE (V) + 4.5;$

# 一些半导体材料的能带位置图



- 半导体材料的带隙必须大于对应反应的理论分解电压
- 半导体材料的价带和导带位置必须分别满足对应半反应的电位需求

# 光催化分解水反应的动力学因素



氧化助  
催化剂

半导体颗  
粒

还原助  
催化剂

- 具有高效催化反应性能
- 与半导体材料具有良好匹配

# 光催化分解水反应的类型

---

1、光催化全分解水反应：水完全分解同时产生氢气和氧气的反应；

- 单光催化剂全分解水
- Z-scheme体系全分解水

2、光催化分解水半反应：

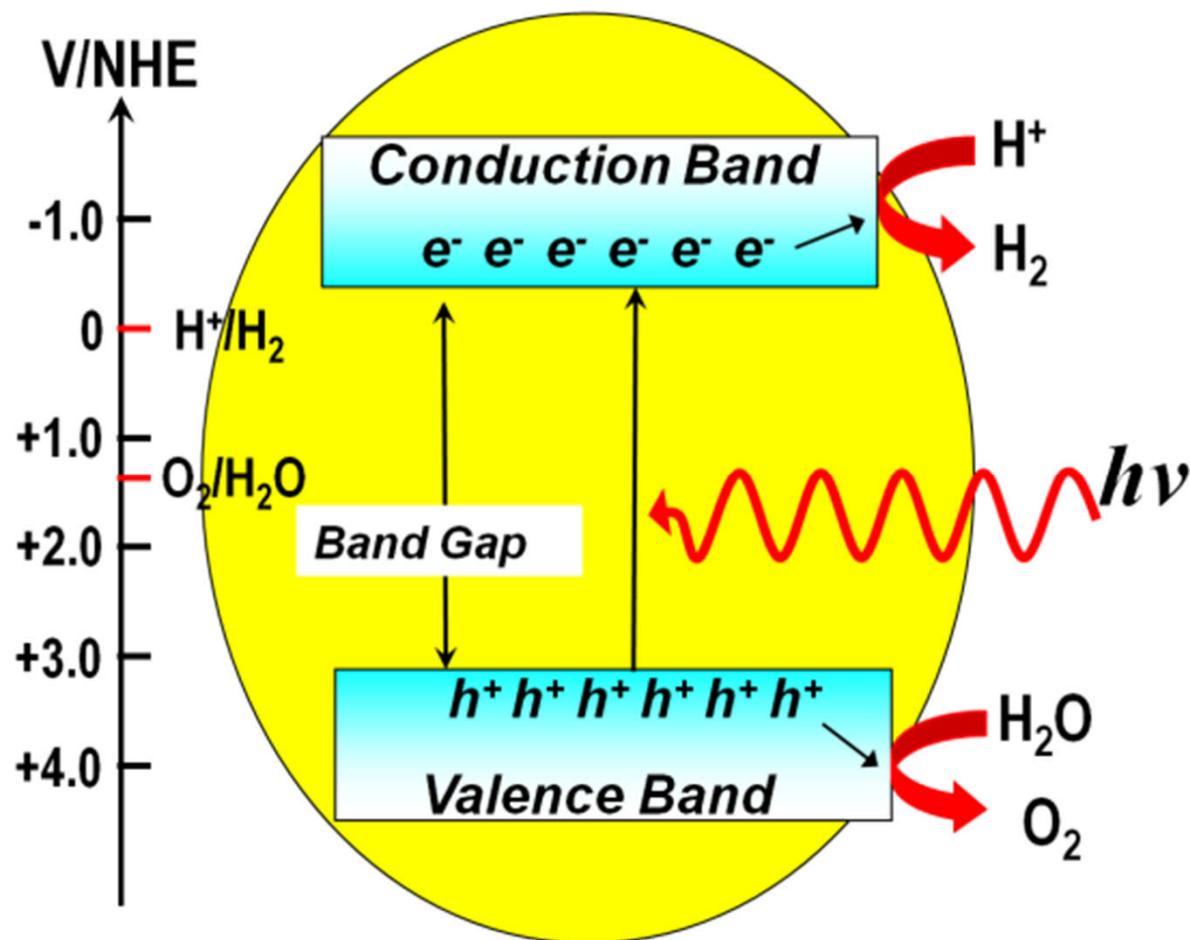
- 水还原半反应，只产生氢气



- 水氧化半反应，只产生氧气

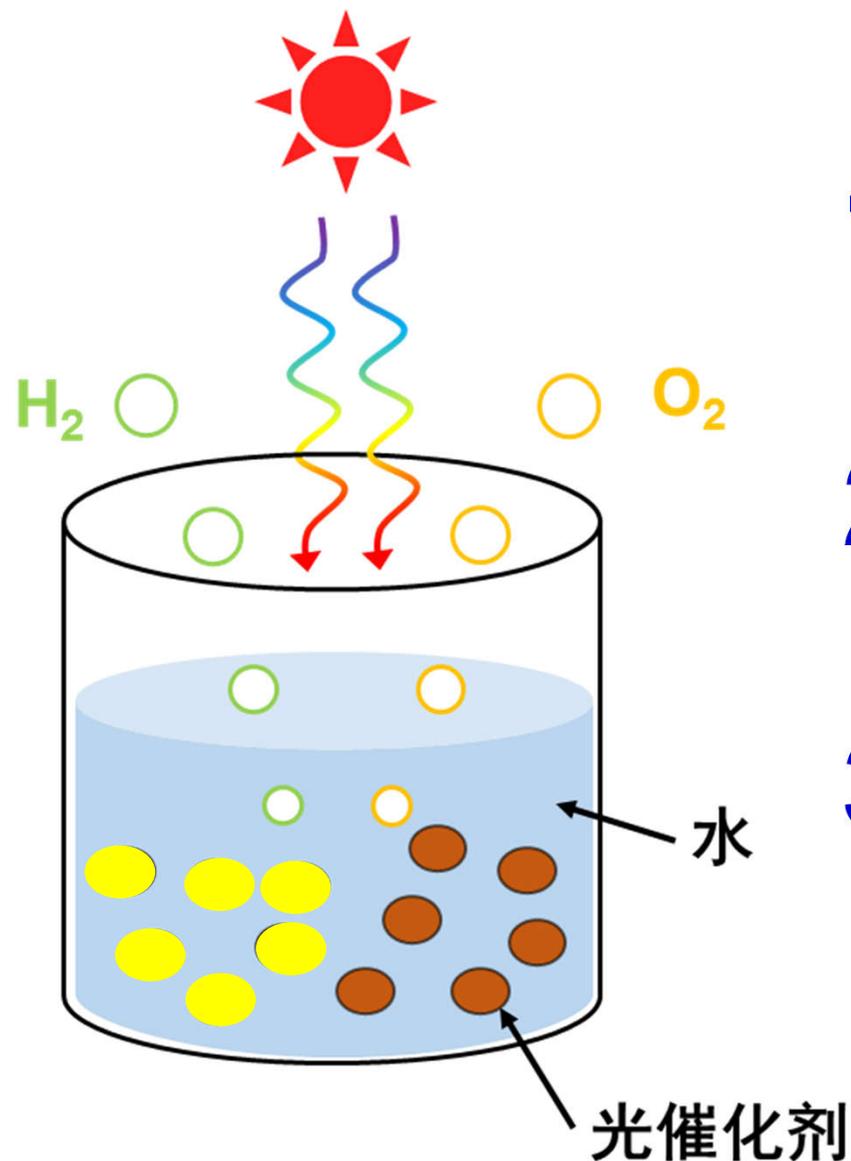


# 单光催化剂全分解水



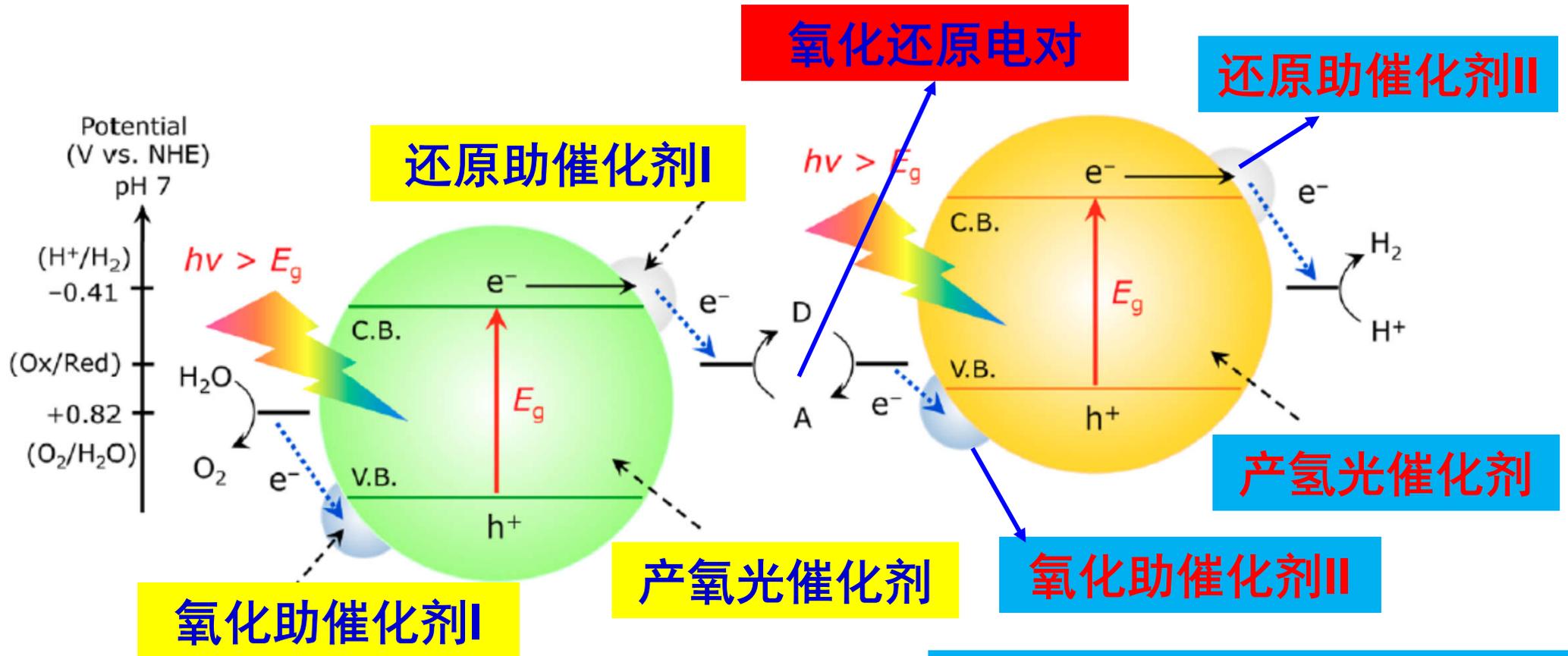
- 半导体材料的带隙必须大于水的理论分解电压 (1.23eV)；
  - 半导体材料的价带和导带位置分别满足将水还原成氢气和氧化成氧气的电位要求。
- 
- 绝大部分具有完全分解水能力的半导体光催化剂具有宽带隙，仅能利用紫外光，太阳能转化效率低；
  - 仅有少量窄带隙半导体光催化剂可以实现纯水分解反应。

# Z-scheme体系全分解水



- 1、产氢光催化剂  
(黄色颗粒)
- 2、产氧光催化剂  
(棕红色颗粒)
- 3、氧化还原电对  
(溶解于溶液中)

# Z-scheme体系全分解水



产氧光催化剂上发生的反应：

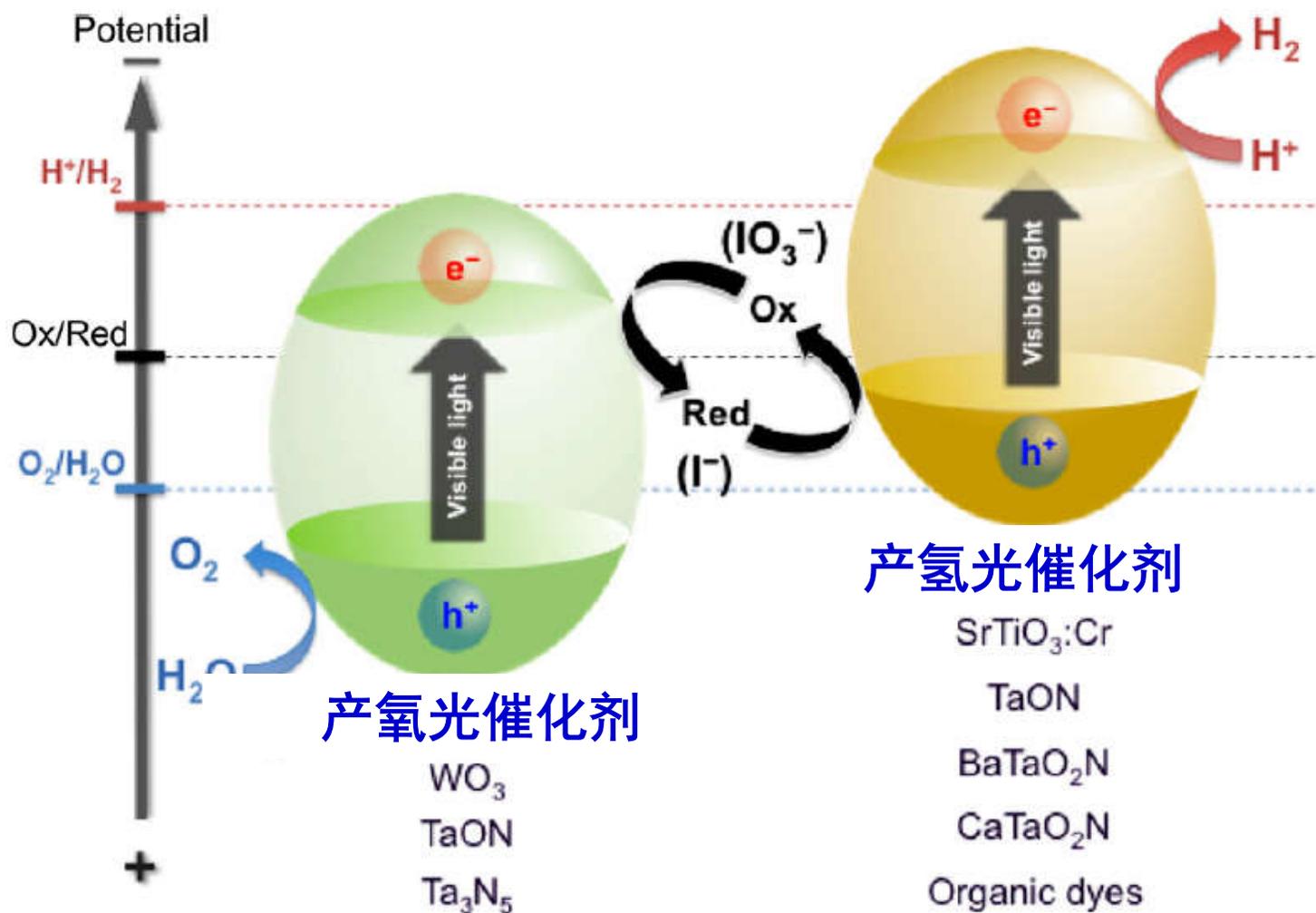


产氢光催化剂上发生的反应：



氧化还原电对（D/A，如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ ）类似于桥梁把产氢光催化剂和产氧光催化剂连接起来。

# Z-scheme体系全分解水



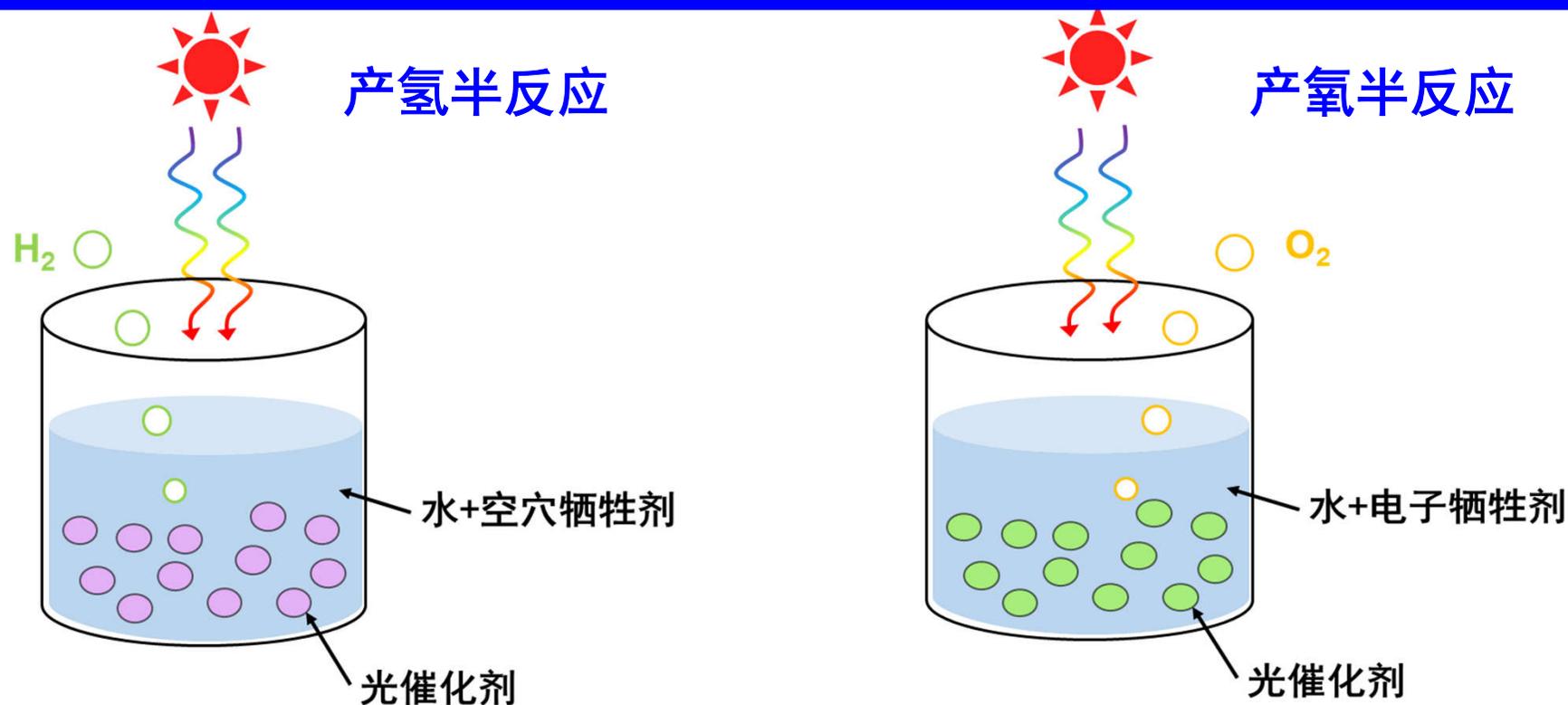
实现氧化还原电对、产氢光催化剂及产氧光催化剂的有效匹配实现高效分解水反应的关键。

# Z-scheme体系优缺点

---

- **优点：** 半导体光催化剂能带结构要求没有单光催化剂体系的要求苛刻，拓宽了可用光催化剂的选择范围，尤其是一些窄带隙半导体光催化剂可被用于全分解水反应，提升了对于光能的利用。
- **缺点：** 两个半导体材料共产生了两对光生电子-空穴对，但其中一对电子-空穴对发生了复合，导致太阳能能量损失。

# 光催化分解水半反应示意图

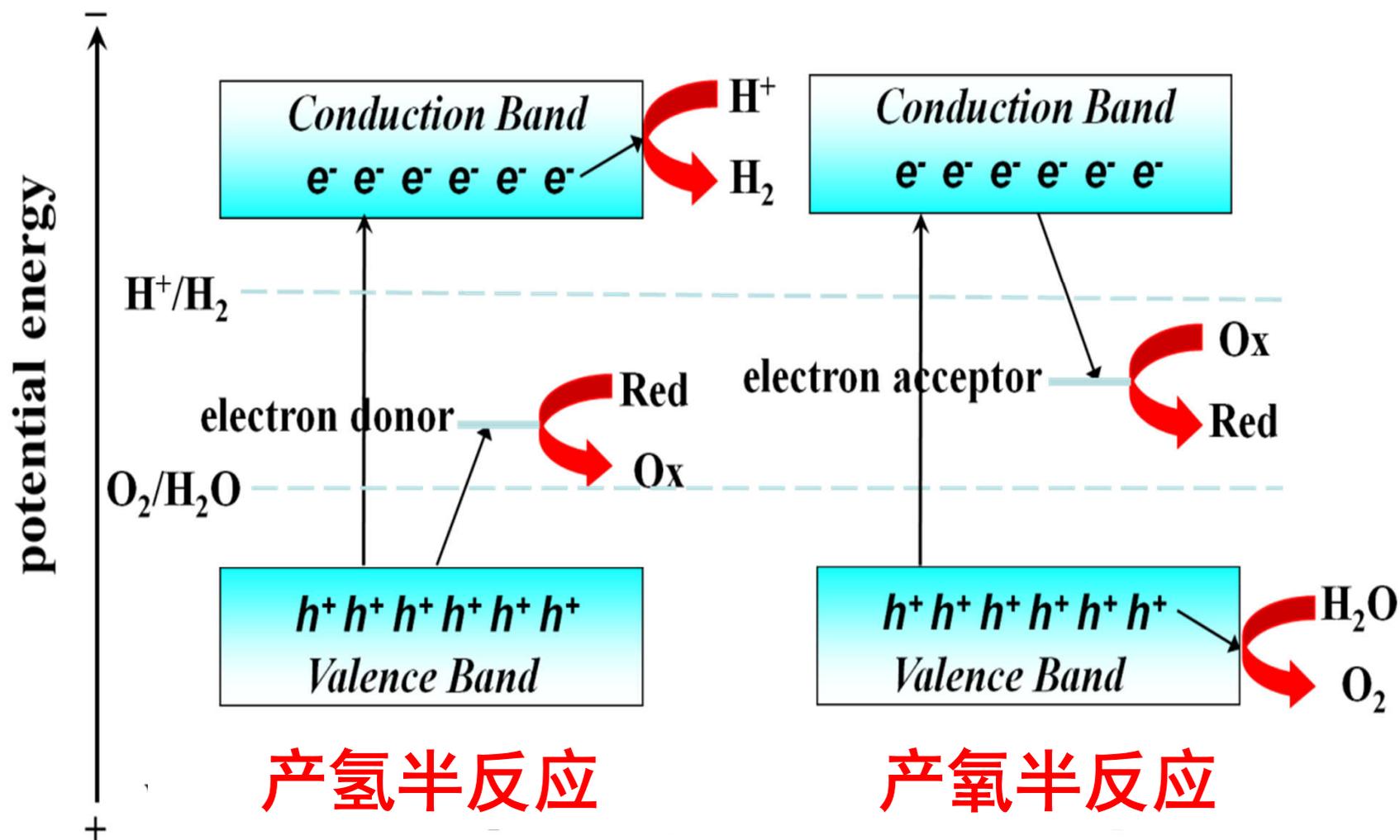


**反应系统：**与光催化分解纯水产氢、产氧反应基本相同，只是反应溶液中加入空穴牺牲剂或者电子牺牲剂，产物为氢气和氧气的一种。

**空穴牺牲剂：**甲醇、乙醇、三乙醇胺、乳酸、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等。

**电子牺牲剂：** $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等。

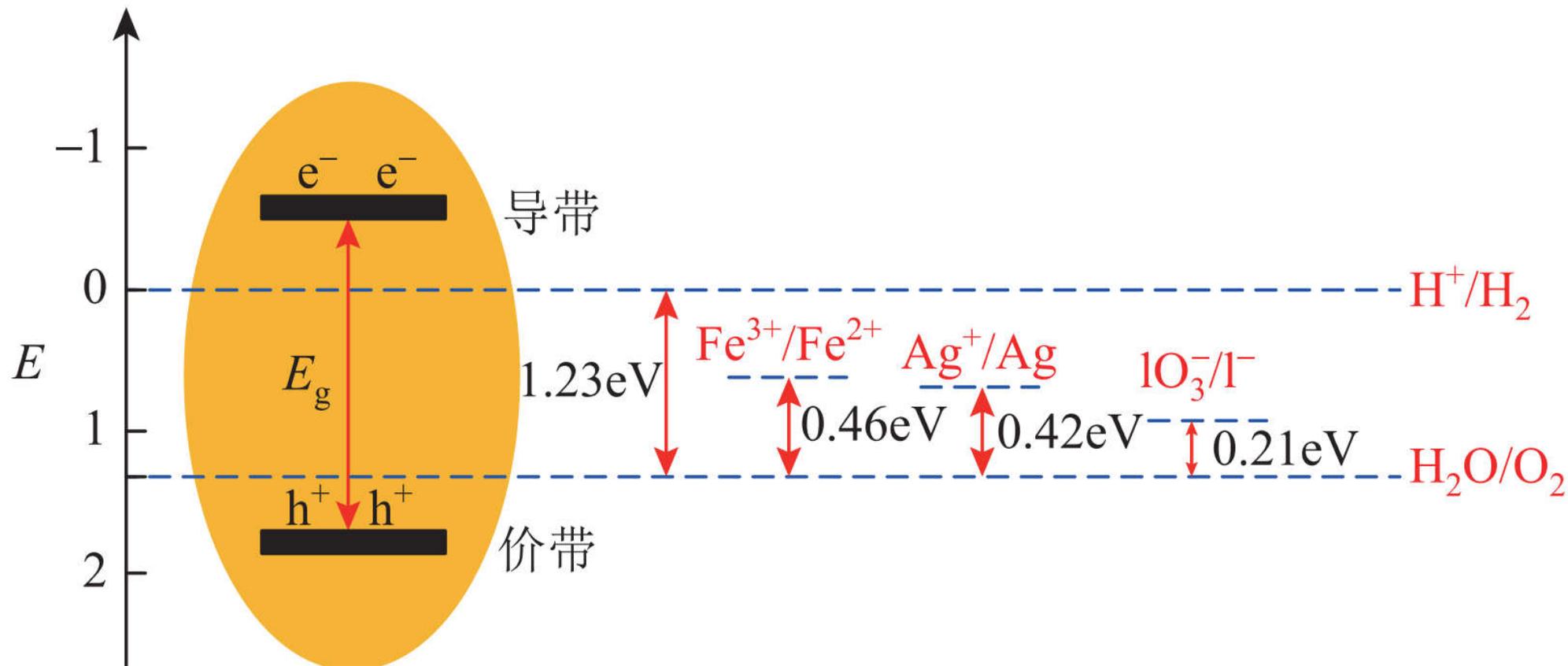
# 光催化分解水半反应中催化剂的能带



只产生氢气（高导带位置）  
理论上价带位置只要比电子给体的  
氧化还原电位更负

只产生氧气（低价带位置）  
理论上导带位置只要比电子受体的  
氧化还原电位更正

# 一些半反应的电位图

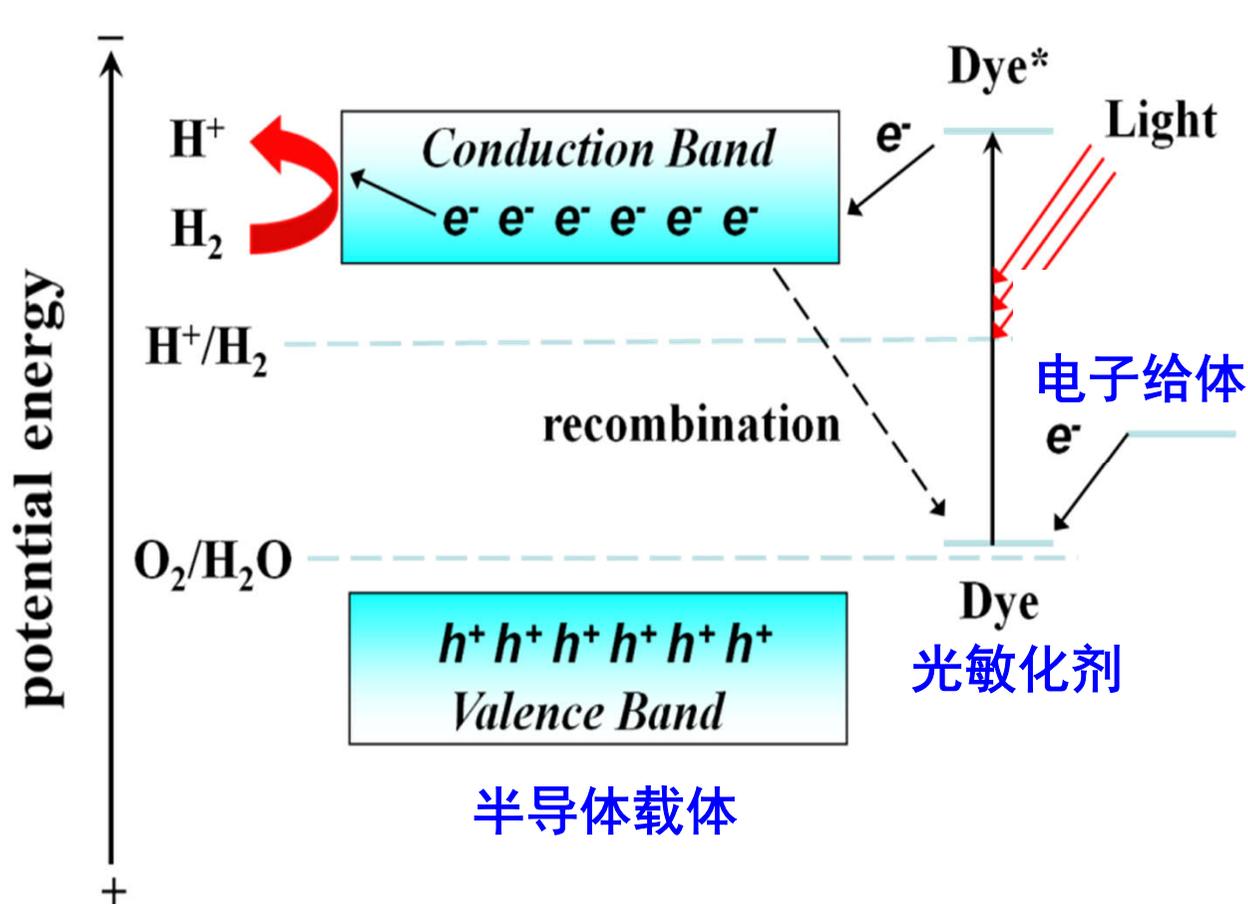


例如：导带电子进行的反应： $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ （非产氢反应）

价带空穴进行的反应： $H_2O + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+$ （产氧反应）

分解水半反应比全反应储存的太阳能少

# 光敏化分解水产氢半反应体系



**光敏化剂:** 吸光主体，受光激发后从基态跃迁至激发态；吸附于半导体载体表面。

**半导体:** 产氢反应进行的场所。其表面担载有产氢助催化剂，在接收激发态光敏化剂注入的电子后，进行催化产氢反应；

**电子给体:** 还原失去电子的氧化态光敏化剂，使其恢复到初始状态。

光敏化剂受光激发从基态跃迁到激发态，激发态光敏化剂注入电子到半导体载体导带后进行催化产氢反应；电子给体将被氧化的光敏化剂还原到初始状态，完成一个反应循环。

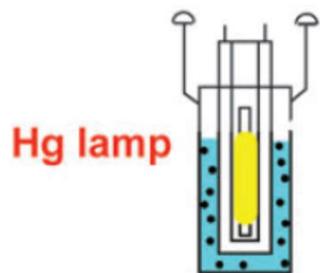
# 评价光催化剂性能的指标

---

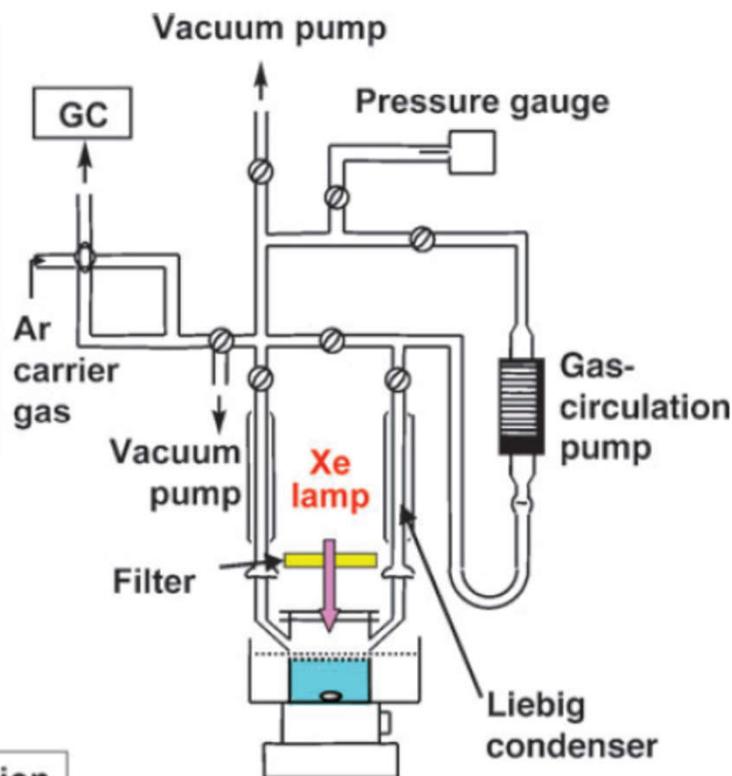
- 活性指标
- 稳定性指标
- 成本指标

# 光催化分解水性能测试系统

- Light sources
- Light source of UV  
High pressure Hg lamp
  - Light source of VIS  
300W Xe lamp + filter
  - Solar simulator (AM-1.5)



Reaction cell for UV irradiation  
(inner irradiation type)



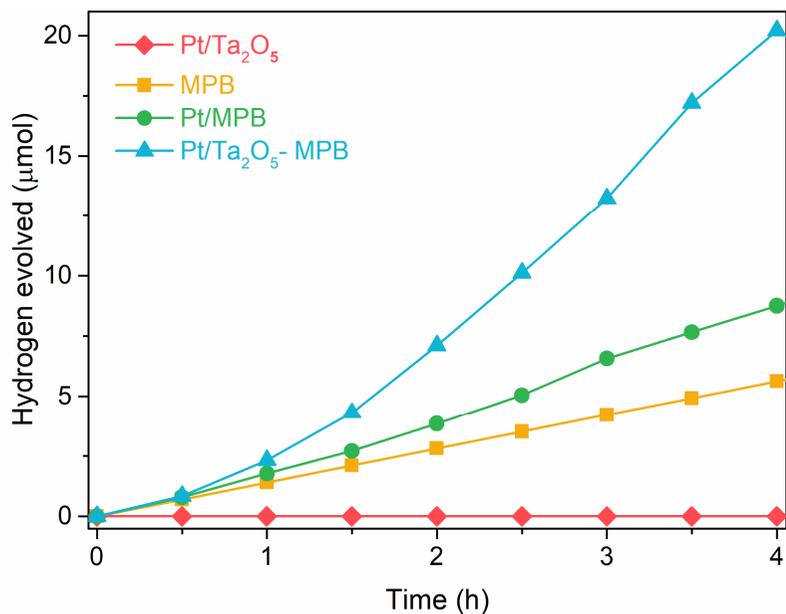
Reaction cell for VIS irradiation



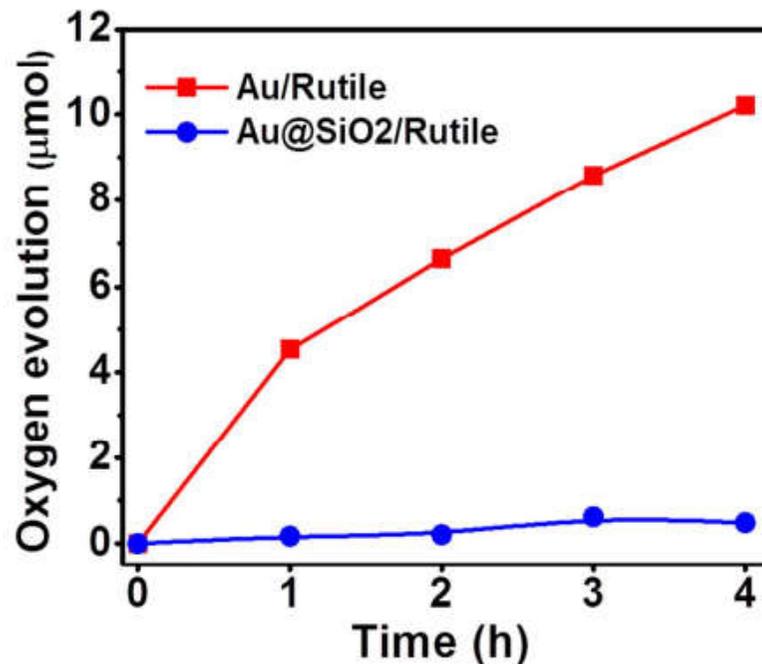
光源（模拟太阳光谱）、光催化反应器（光催化反应进行的场所）、真空反应架（用于光催化反应气体的收集）、气相色谱（用于气体的定性、定量分析）、电脑（用于仪器的设定及实验数据的采集）等。

# 半反应活性指标：产氢、产氧速率

产氢速率



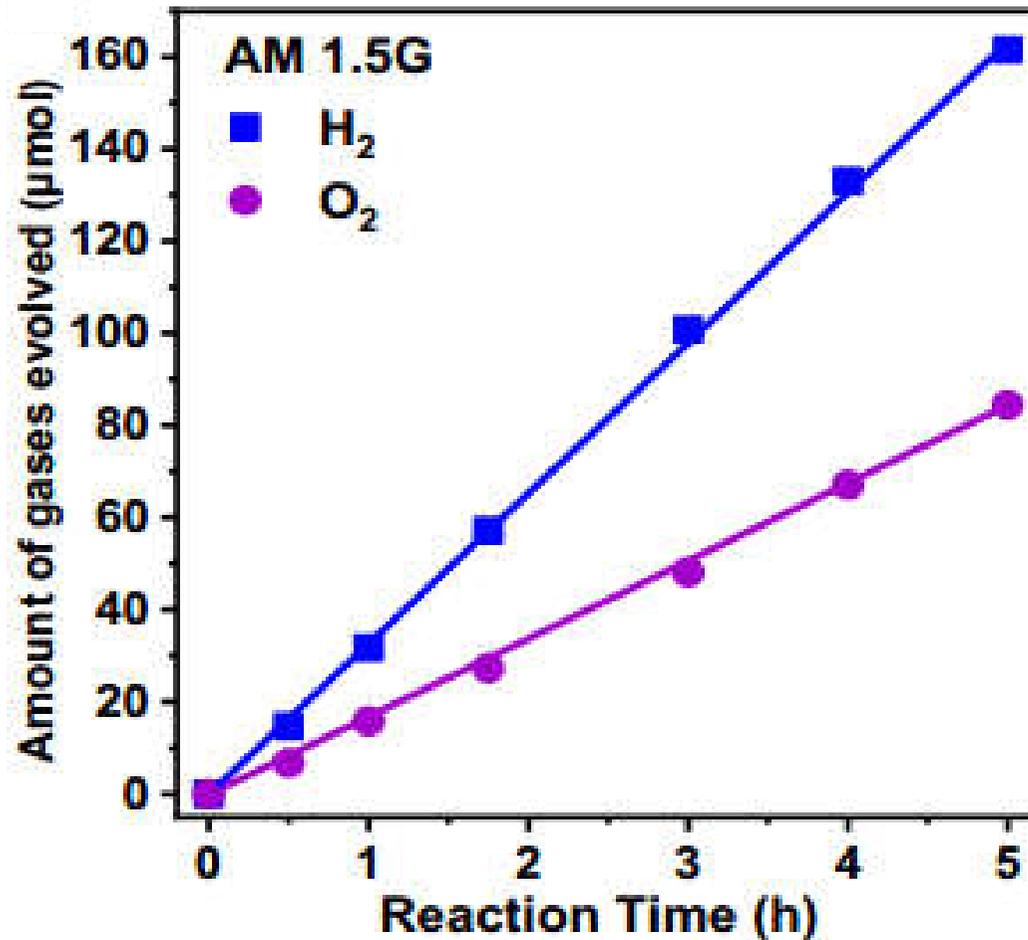
产氧速率



**产氢速率：**在一定反应条件下（光催化剂用量、光源强度、反应液体积等），单位时间内产生氢气的摩尔量。单位通常有 $\mu\text{mol/h}$ 、 $\text{mmol/h}$ 、 $\mu\text{mol/h/g}$ 、 $\text{mmol/h/g}$ 。

**产氧速率：**在一定反应条件下（光催化剂用量、光源强度、反应液体积等），单位时间内产生氧气的摩尔量。单位通常有 $\mu\text{mol/h}$ 、 $\text{mmol/h}$ 、 $\mu\text{mol/h/g}$ 、 $\text{mmol/h/g}$ 。

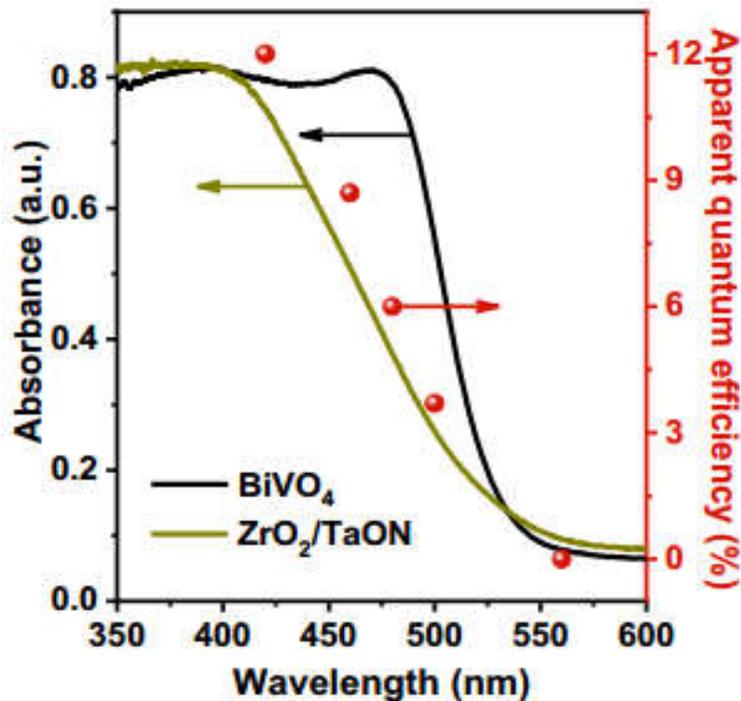
# 全分解水活性指标：产氢、产氧速率



在光催化分解纯水反应中，产氢速率和产氧速率的计算方法与前面一致，同时二者的比值应该接近 2 : 1；如果产生的氢气/氧气比例偏离这个数值说明有其他反应发生。

# 活性指标：表观量子效率

表观量子效率（apparent quantum efficiency, AQE）：  
实际参与光催化反应的光子数与入射光子数的比值。



$$\text{AQE} = \frac{\text{反应物消耗的光子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\%$$

$$= \frac{2 \times \text{反应生成的H}_2\text{分子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\% \text{ (产氢半反应)}$$

$$= \frac{4 \times \text{反应生成的O}_2\text{分子数}}{\text{总入射光子数}} \times 100\% \text{ (产氧半反应)}$$

光催化剂的表观量子效率与入射光的波长对应

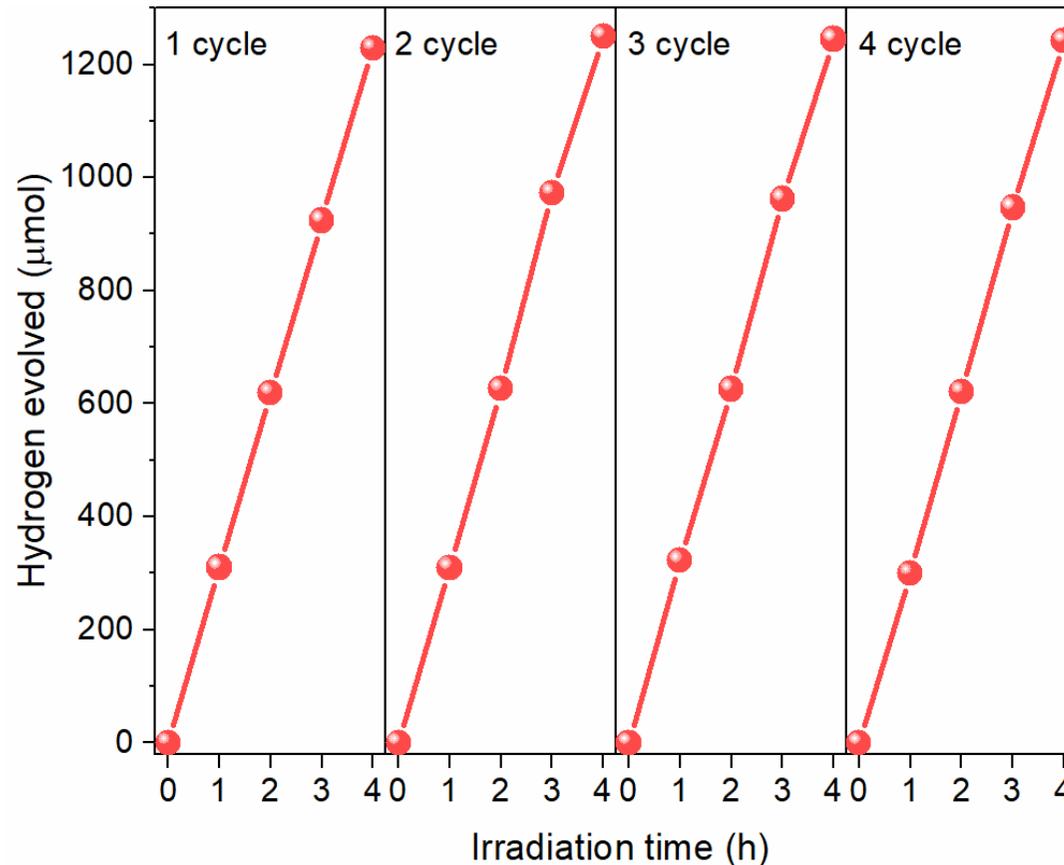
# 活性指标：太阳能到氢能转化效率

太阳能到氢能转化效率（solar-to-hydrogen STH efficiency）：  
分解水反应所存储的化学能与入射的太阳能的比值。

$$\text{STH} = \frac{\text{反应存储的化学能}}{\text{入射的太阳能}} \times 100\% = \frac{r_{\text{H}_2} \times \Delta G^\ominus}{P_{\text{sun}} \times S} \times 100\%$$

式中， $r_{\text{H}_2}$ 为光催化产氢速率（ $\text{mmol s}^{-1}$ ）； $P_{\text{sun}}$ 为入射太阳光的功率密度（ $\text{mW cm}^{-2}$ ）； $S$ 为光照射面积（ $\text{cm}^2$ ）； $\Delta G^\ominus$ 为标准摩尔吉布斯自由能改变量（ $237 \text{ KJ mol}^{-1}$ ）。

# 光催化剂的稳定性



**稳定性：** 衡量一定反应条件下（光催化剂用量、光源强度、反应液体积等），光催化剂经长时间反应后保持初始产氢或产氧活性的。可以用多次循环反应进行测试。光催化剂稳定性好，则每个循环的产氢速率相近，反之亦然。

# 影响光催化剂测试性能的一些因素

---

- 光催化剂、反应溶剂的用量
- 助催化剂的种类及担载方式
- 光源的光谱分布和光强度
- 牺牲试剂的种类和浓度
- 其他反应条件：溶液pH值，温度

# 光催化 Vs. 太阳能电池

---

**相同之处：**均涉及半导体的吸光及吸光后光生载流子的产生、分离和传输；

**不同之处：**

- 光伏电池采用半导体薄膜，光催化采用颗粒；
- 光伏电池输出电能，不涉及化学反应，没有助催化剂；光催化反应输出化学能，涉及固液界面反应，对材料能带、化学、化学反应稳定性有更为挑战的要求。

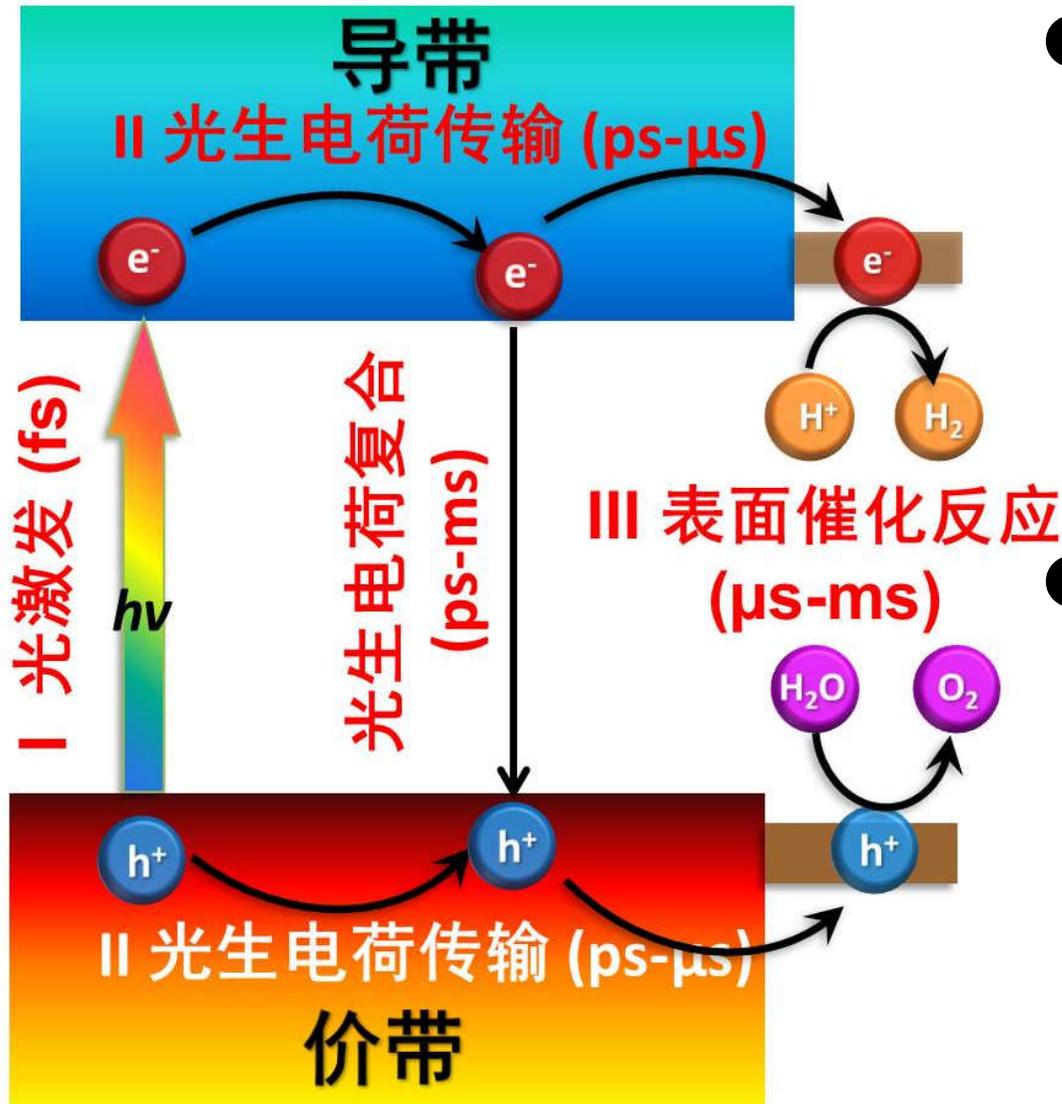
# 提纲

---

**1、光催化基础知识**

**2、光催化研究前沿**

# 光催化研究的核心



- 光生电荷是太阳能的能量载体，光生电荷复合是低效太阳能转化的根本原因
- 研究光生电荷的产生、运输及表面催化反应过程，获得高效太阳能转化是光催化研究的核心。

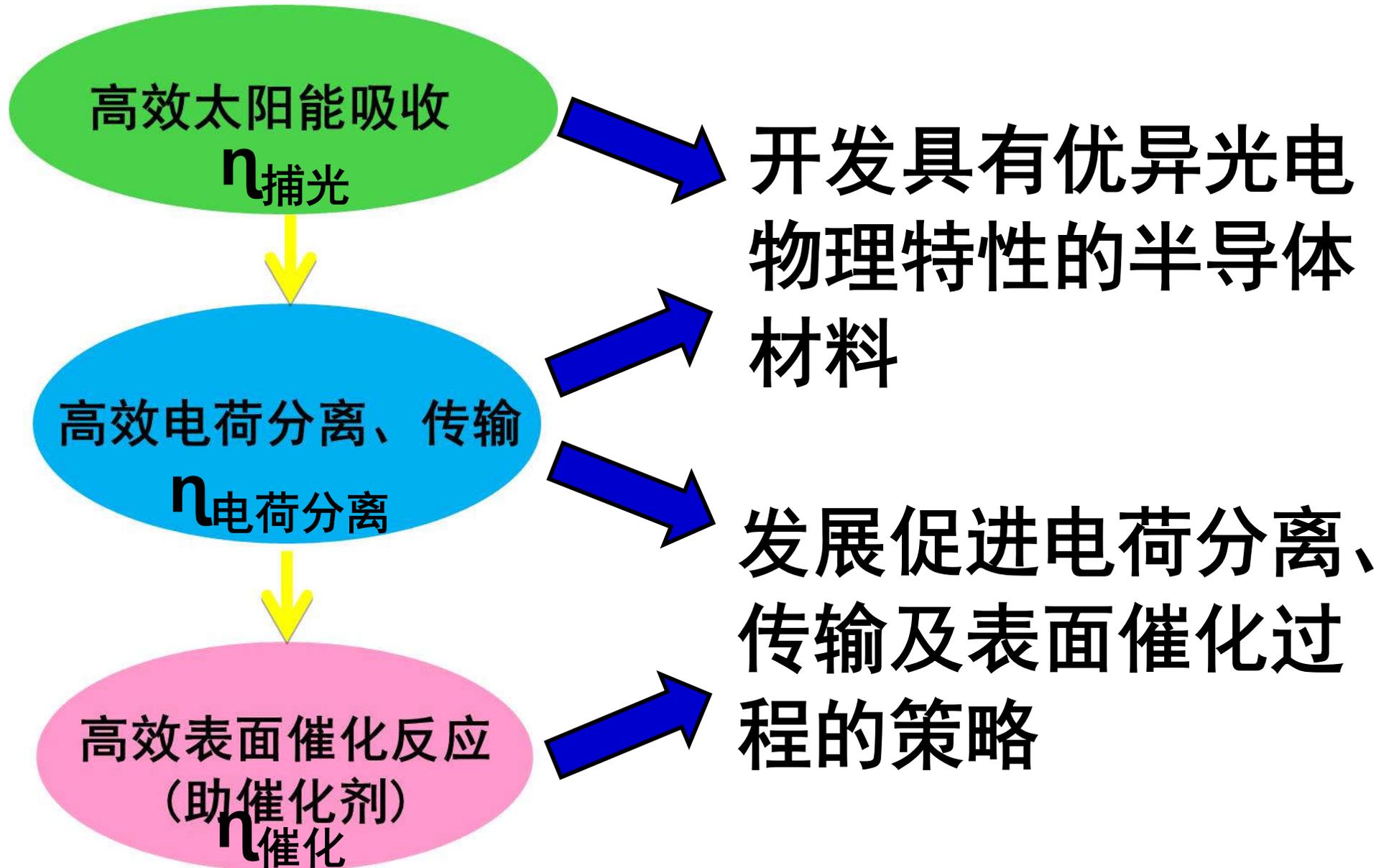
# 光催化反应太阳能转化效率分析



$$\text{太阳能转化效率 } \eta = \eta_{\text{捕光}} \times \eta_{\text{电荷分离}} \times \eta_{\text{催化}}$$

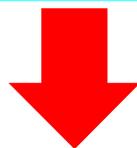
- 1、反应的总太阳能转化效率是捕光效率（ $\eta_{\text{捕光}}$ ）、电荷分离效率（ $\eta_{\text{电荷分离}}$ ）和表面催化反应效率（ $\eta_{\text{催化}}$ ）的乘积；
- 2、三个效率中最低的效率限制总反应效率；
- 3、三个效率并不孤立，彼此关联、相互影响制约；只有协同调控才能达到最优效率。

# 光催化研究的主要方向



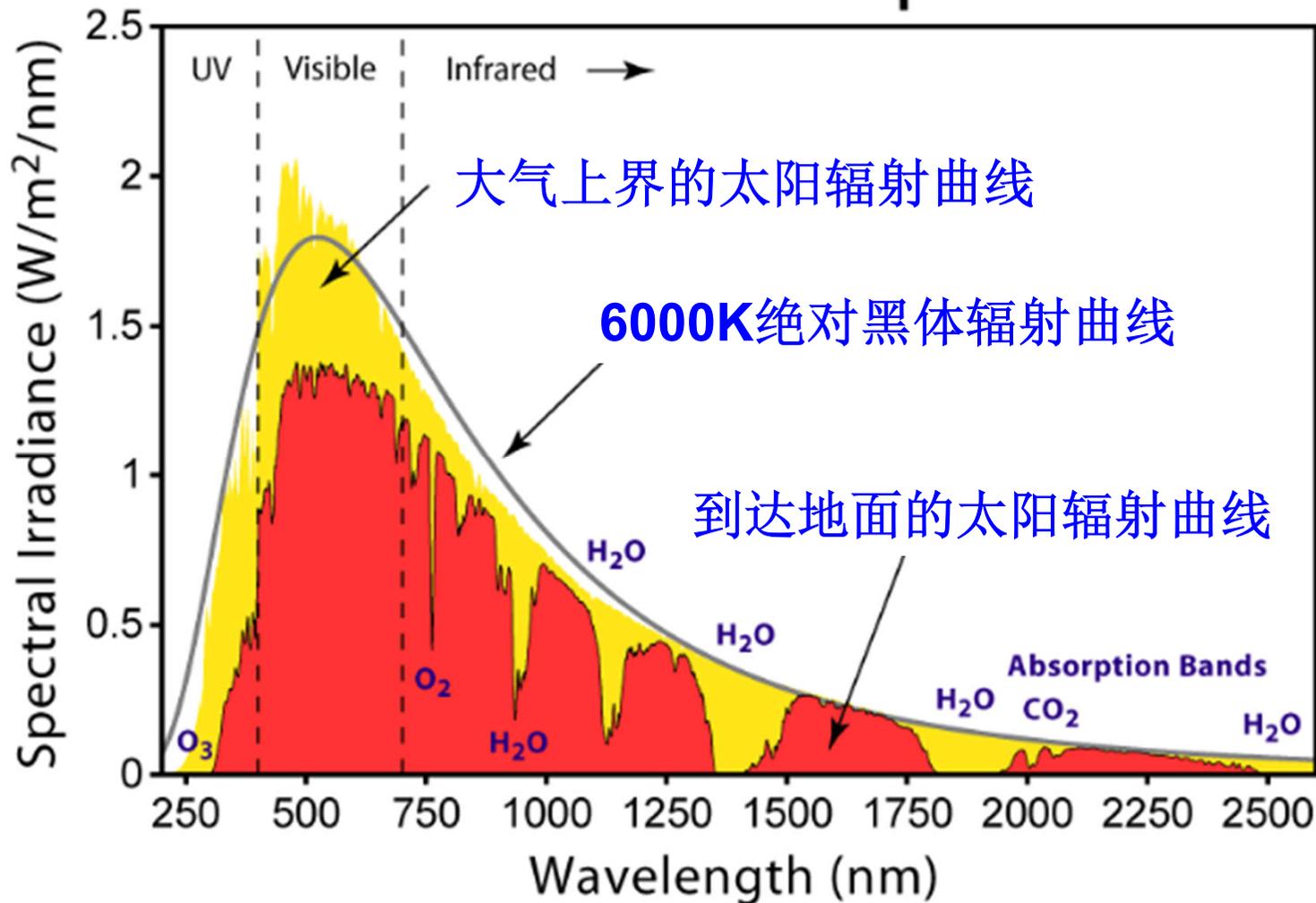
# 光催化研究的主要思路

- 开发新型宽光谱响应半导体材料（能带调控）
- 优化已有半导体的合成（晶面、缺陷调控）
- 开发高效助催化剂，并优化其担载方法
- 构建半导体异质结等促进电荷分离
- 光催化与其他研究的交叉
- 光催化理论计算研究（高通量材料筛选）
- 光催化反应机理表征技术：时间空间分辨光谱技术、原位光谱成像技术



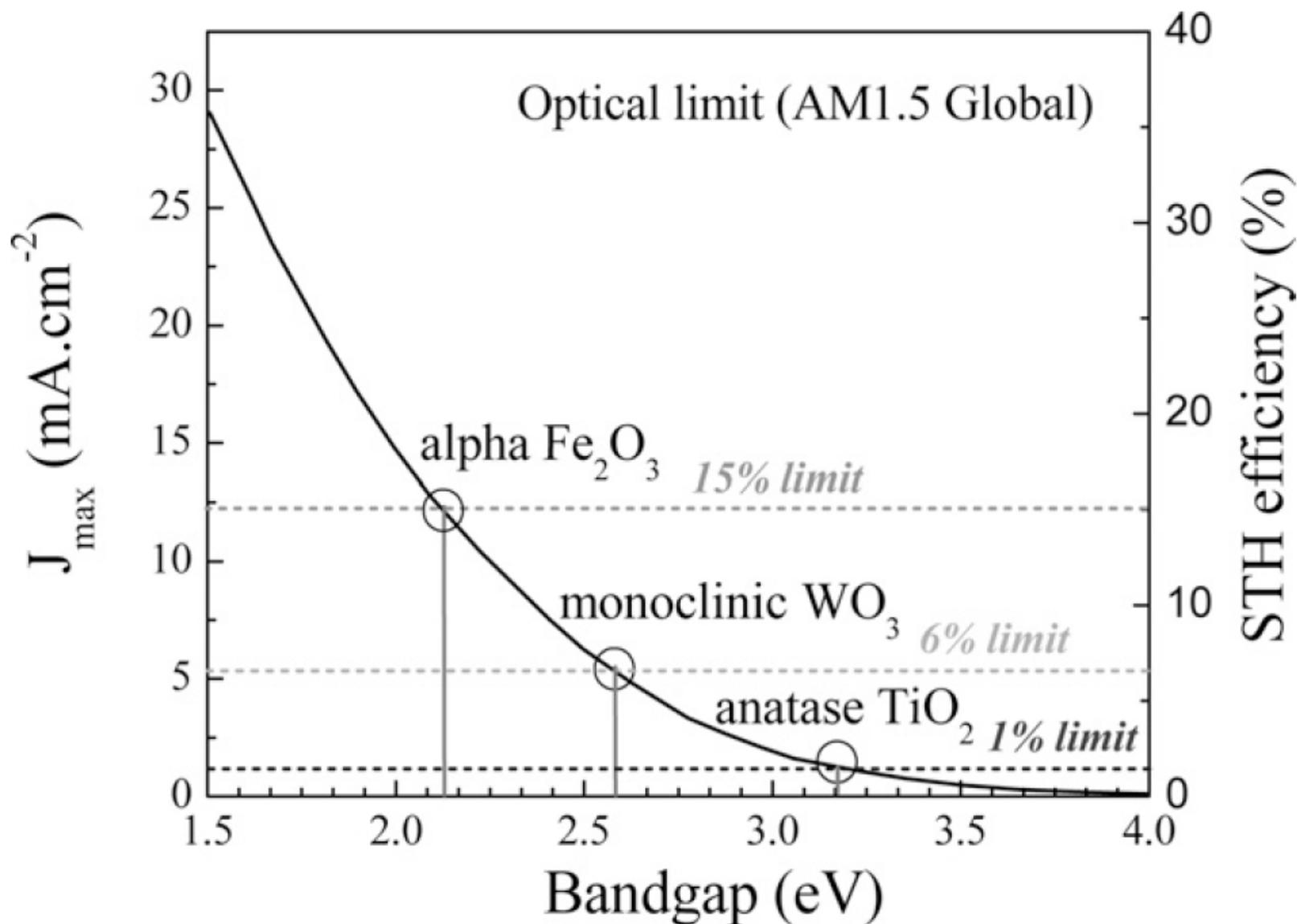
实现高效光生电荷产生、分离、传输及反应。

# 太阳辐射曲线

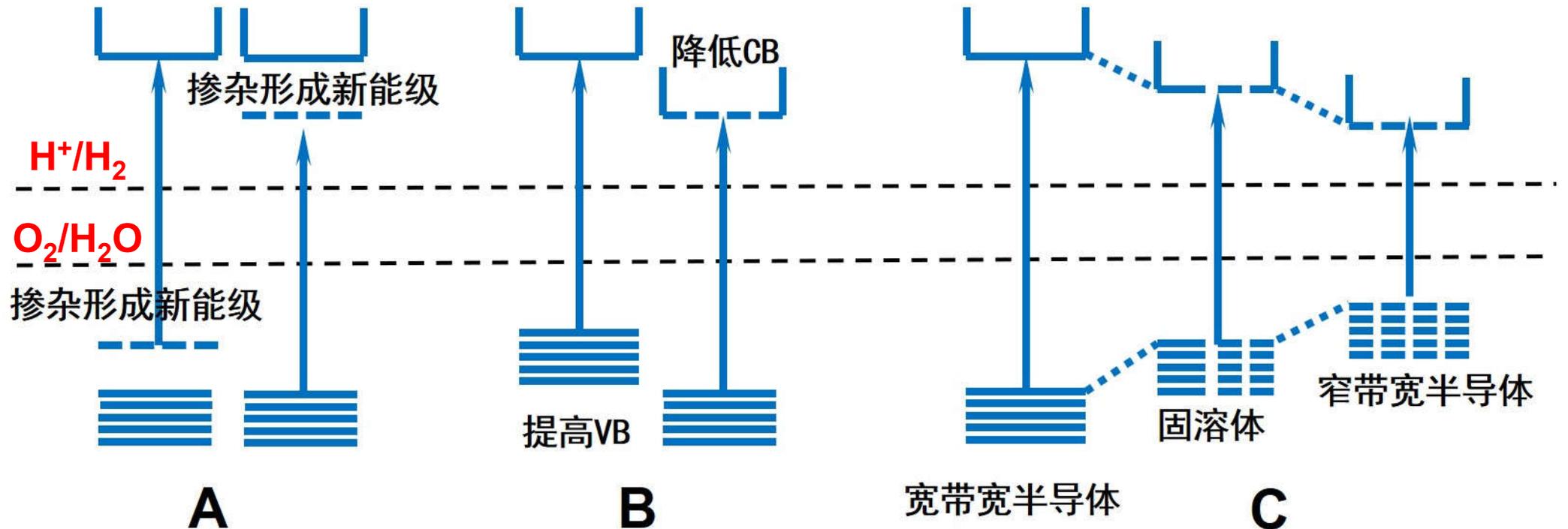


达到地面的太阳辐射：紫外光区 ( $< 400 \text{ nm}$ ) : 5%; 可见光区 ( $400-760 \text{ nm}$ ): 43%; 红外光区 ( $760-2500 \text{ nm}$ ): 52%

# 带宽决定半导体最高太阳能理论转化效率



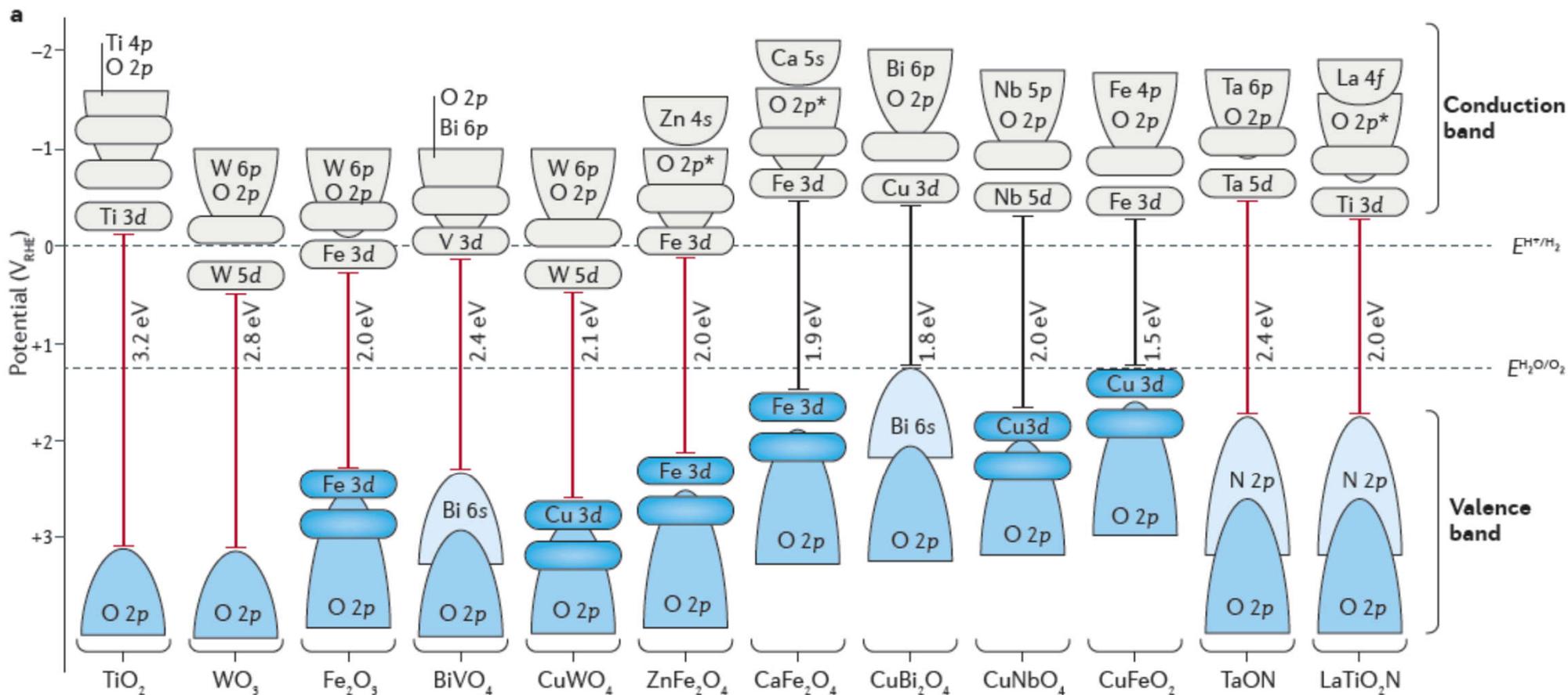
# 宽光谱响应半导体材料能带调控策略



- A、通过掺杂在半导体禁带中形成杂质能级；
- B、开发具有高价带和（或）低价带位置的新型半导体材料；
- C、由两种不同带隙的半导体形成固溶体（solid solution）。

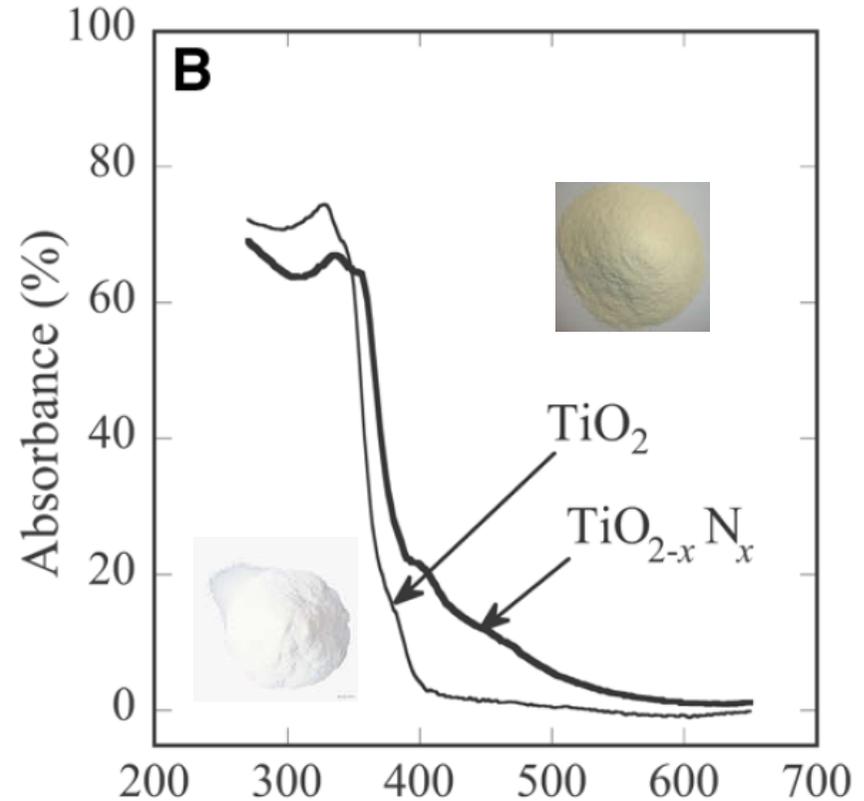
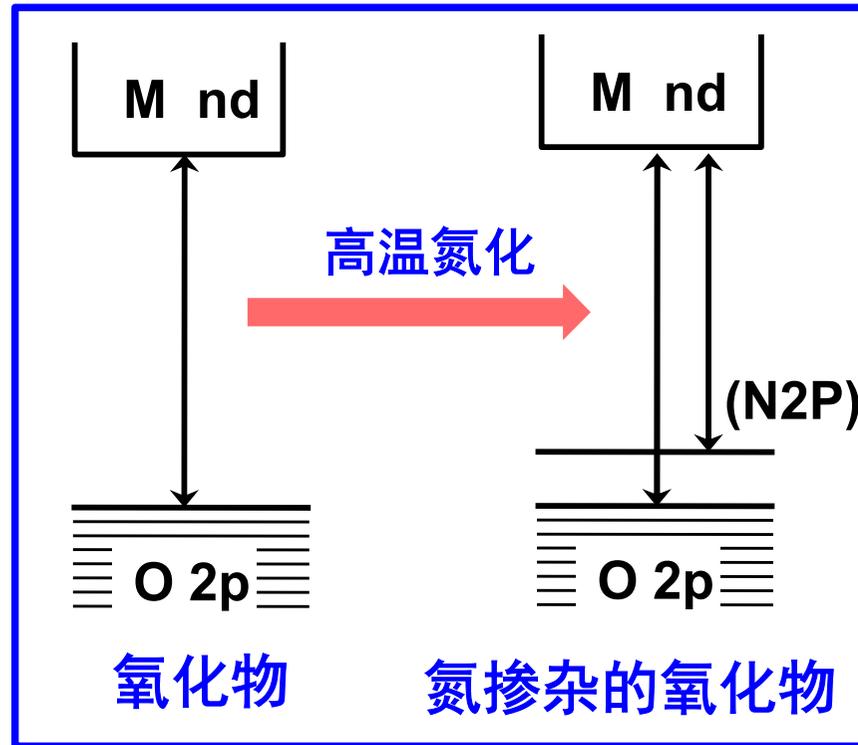
半导体的带宽不是越窄越好，而是要适中。

# 一些半导体材料的能带组成示意图



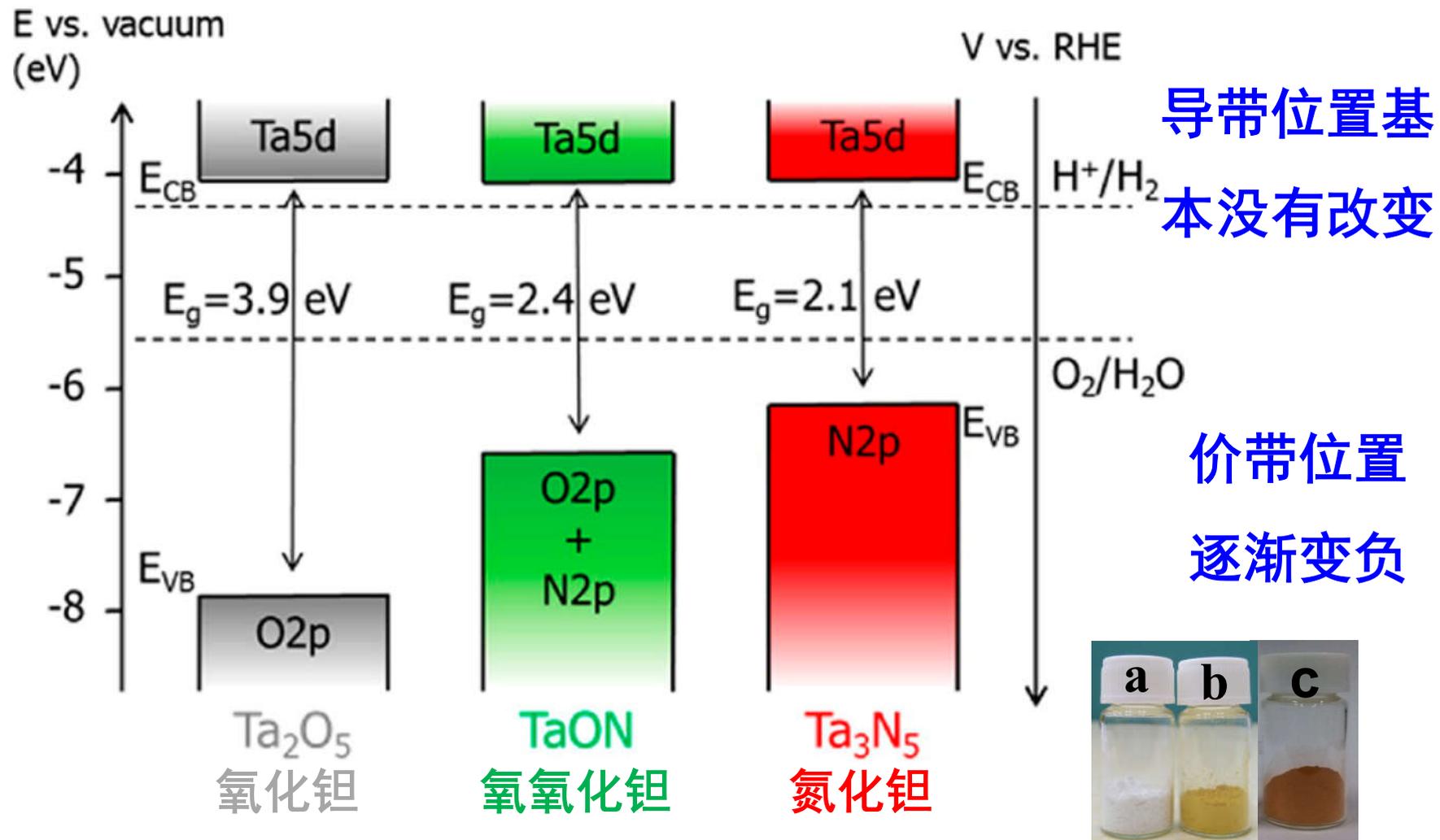
氧化物半导体价带通常由 $O_{2p}$ 轨道组成；氮化物半导体的价带通常由 $N_{2p}$ 轨道组成。 $N_{2p}$ 轨道比 $O_{2p}$ 轨道处于更负的位置，因此由氮化物组成的半导体通常具有更小的带宽。

# 引入氮元素调控价带



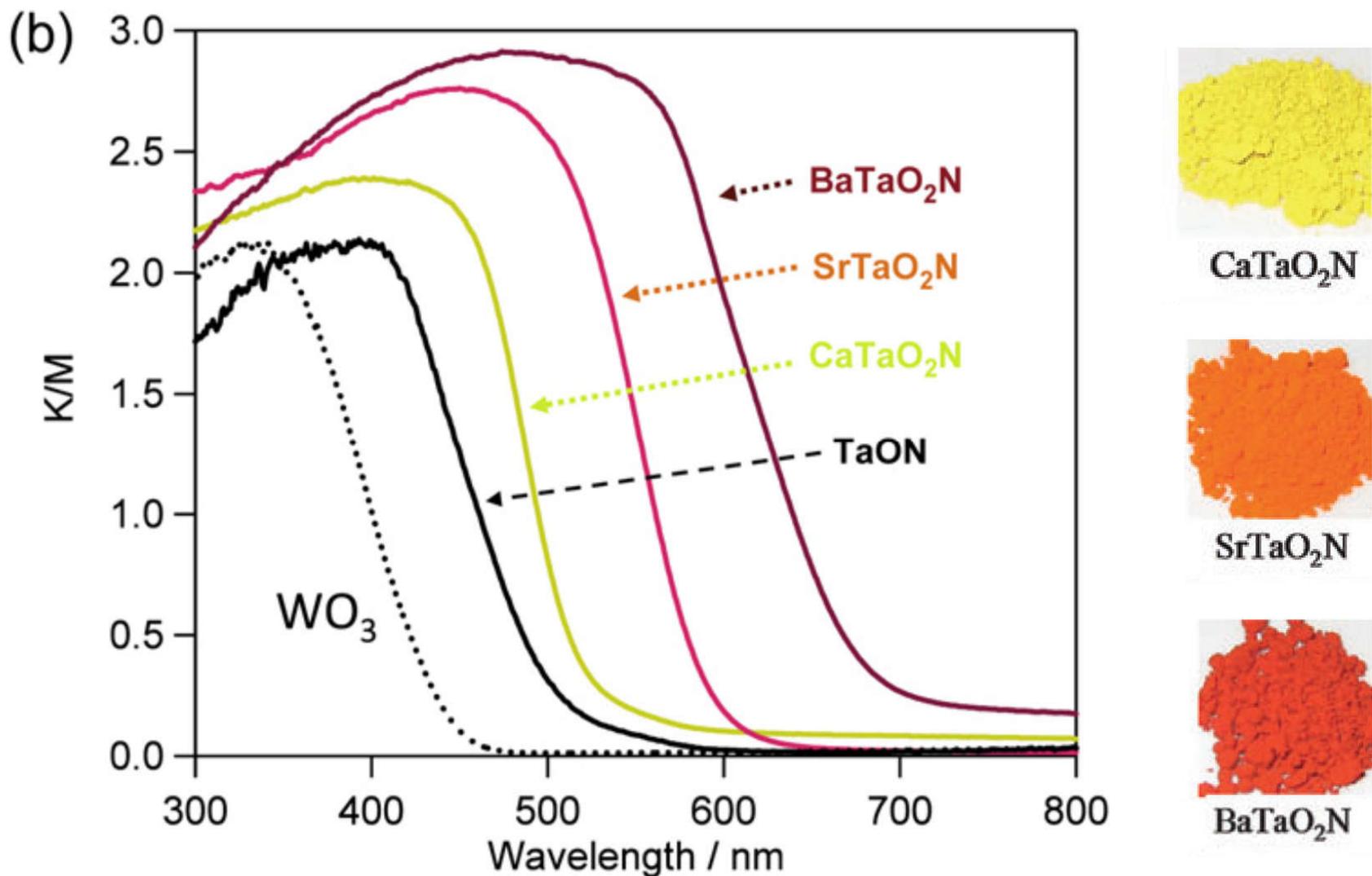
- 氮元素比氧元素电负性小，当采用氮元素取代晶格中的氧原子时，氮元素的p轨道参与价带能级的构成，从而提升价带位置；
- 氮元素在TiO<sub>2</sub>晶格里掺杂的含量非常有限，仅能在TiO<sub>2</sub>禁带中形成新的能级（不是连续的能带），导致吸光拓展范围有限，且载流子迁移率低，导致可见光下性能较低。

# 引入氮元素调控价带



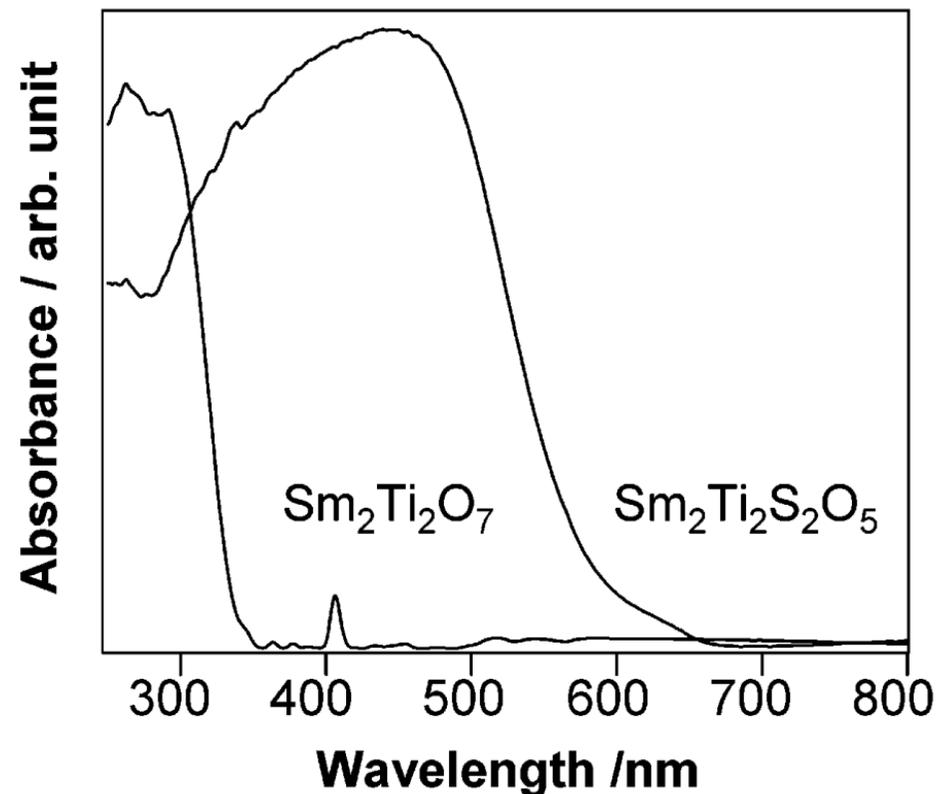
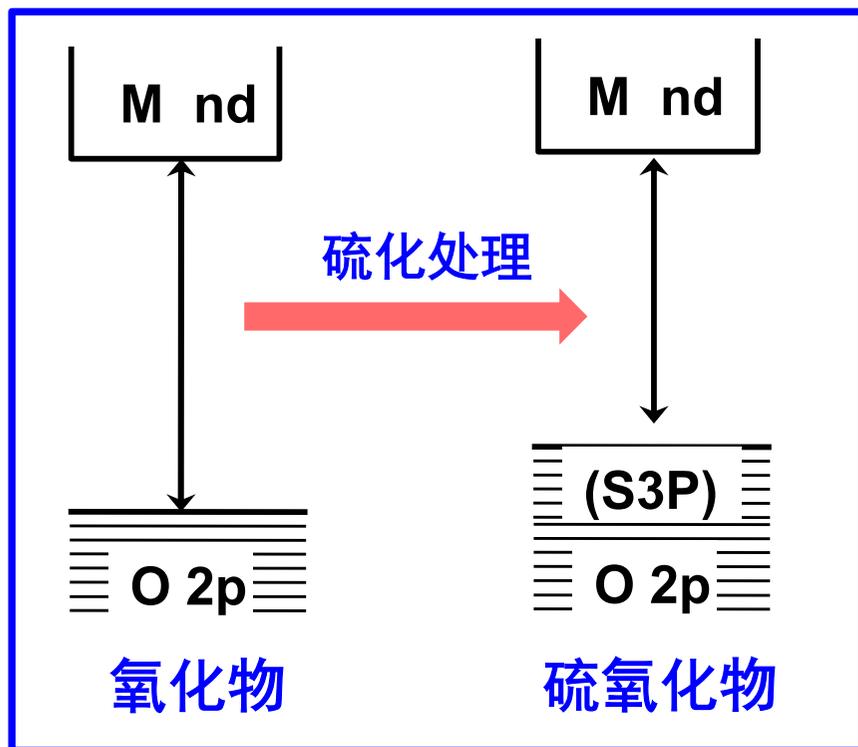
通过形成由氮元素2p轨道组成的价带及O2p+N2p轨道形成的价带，Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>和TaON的带宽比对应氧化物Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的带宽显著降低。

# 其他一些氮元素价带位置调控的例子



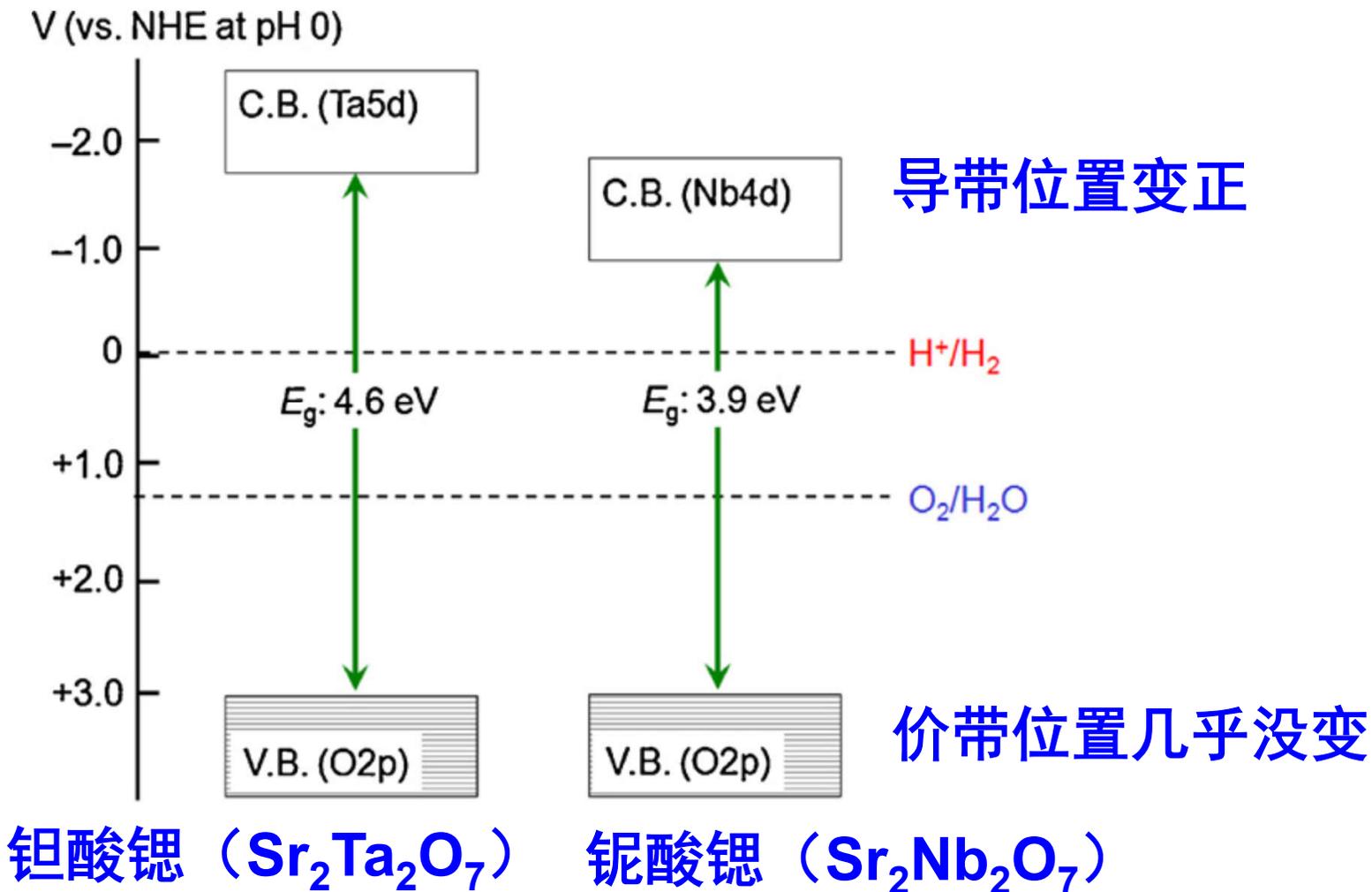
通过改变半导体材料的晶体结构同样可以调变其带宽

# 引入硫元素调控价带



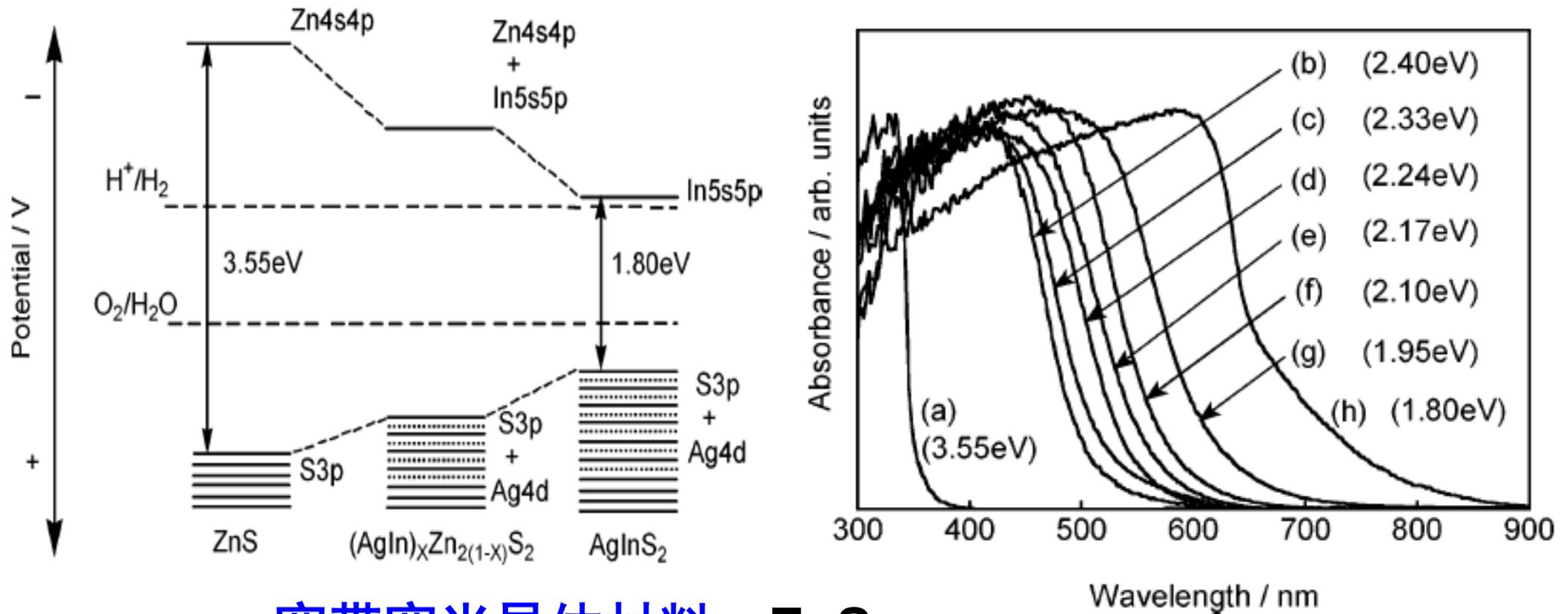
- $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  仅可以吸收紫外光，其价带由O2p轨道组成；
- $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{OS}_2\text{O}_7$ 的价带顶由S3p轨道组成。由于硫元素比氧元素电负性小，其形成的价带要比氧元素形成的价带位置更高（更负），对光的吸收扩展到可见光区域。

# 金属导带位置调控



Nb4d轨道的位置要比Ta5d轨道的位置更正（靠下），因此 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的带宽比 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 的带宽更小。

# 形成固溶体： $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$

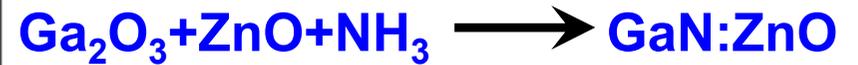
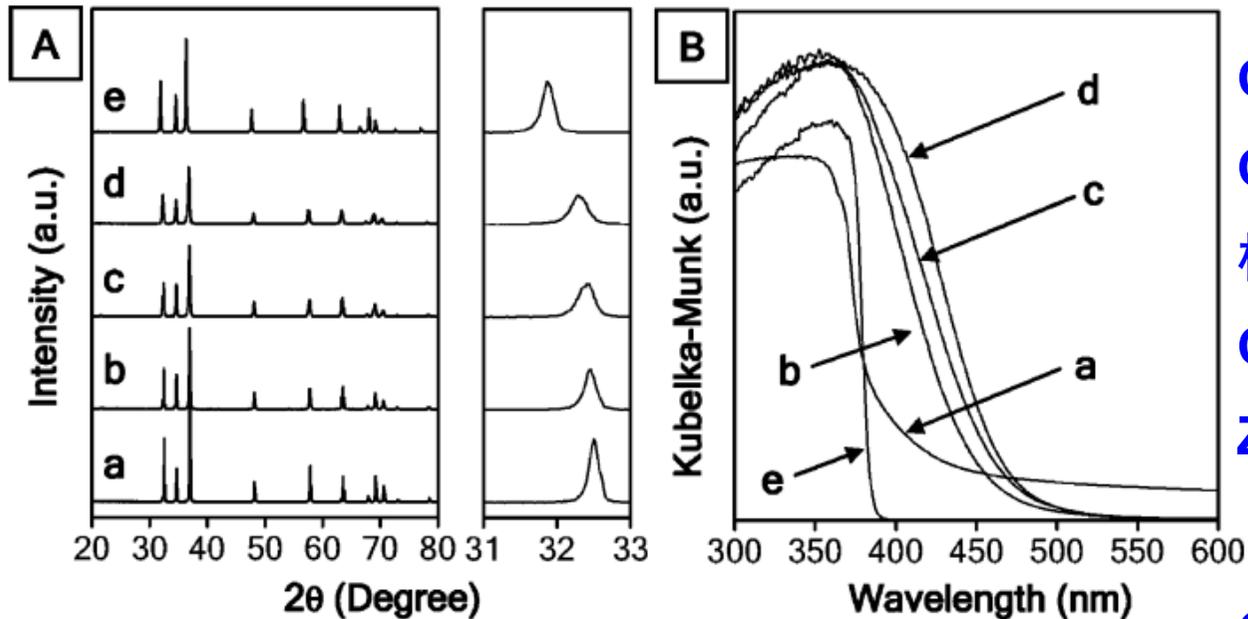


宽带宽半导体材料：ZnS

窄带宽宽半导体材料： $\text{AgInS}_2$  (1.80 eV)

固溶体半导体材料： $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$

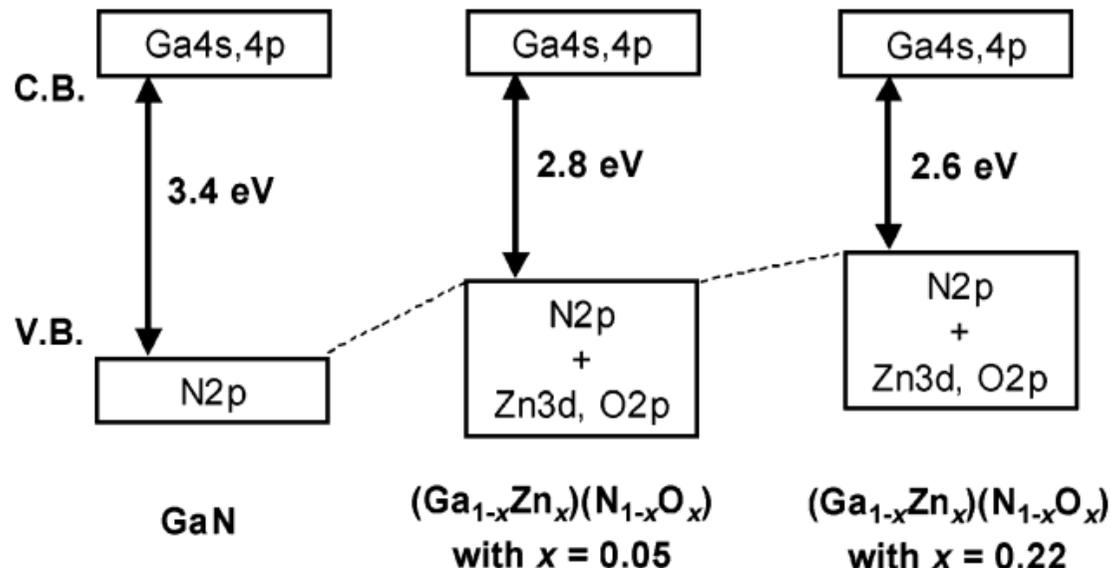
# 形成固溶体：GaN:ZnO



GaN与ZnO均为纤锌矿结构，且晶格常数类似：

GaN: a、b、0.319, c、0.519 nm

ZnO: a、b、0.325, c、0.521 nm



GaN 带宽：3.4 eV

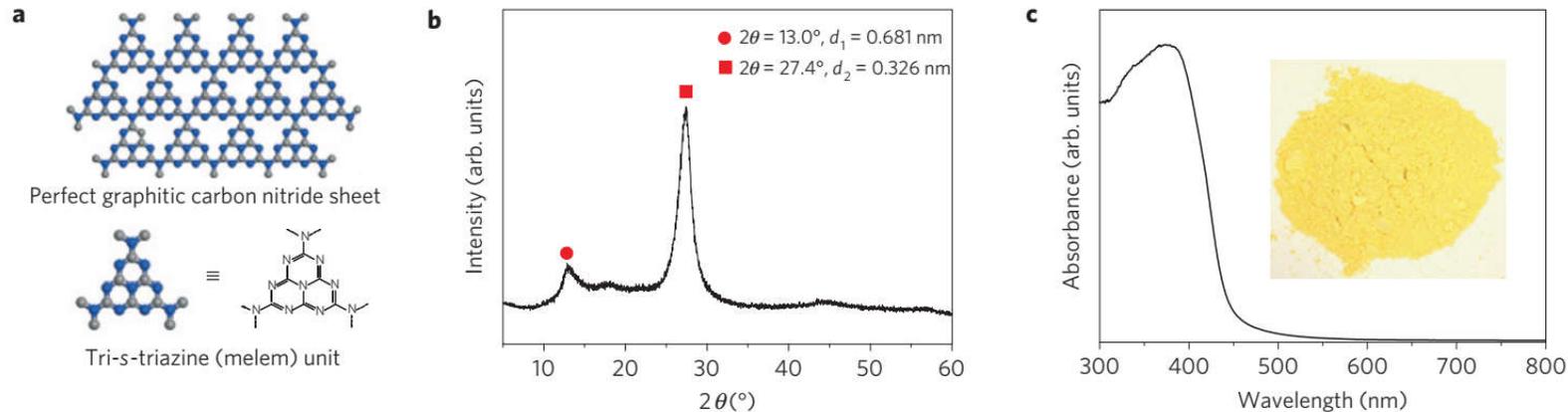
ZnO带宽：3.2 eV

GaN: ZnO固溶体带宽：可见光区

首个在可见光下实现完全分解水反应的非氧化物光催化剂。

# 新材料的开发和应用

## • Metal-free光催化剂 ( $C_3N_4$ )



Xinchen Wang\*, Kazunari Domen\*, et al. *Nature Materials*, 2009, 8, 76–80

## • 有机-无机钙钛矿光催化剂

Ki Tae Nam\*, et al. *Nature Energy*, 2016, 2: 16185

Peng Wang\*, Baibiao Huang\*, et al, *Adv. Mater.* 2018, 1704342

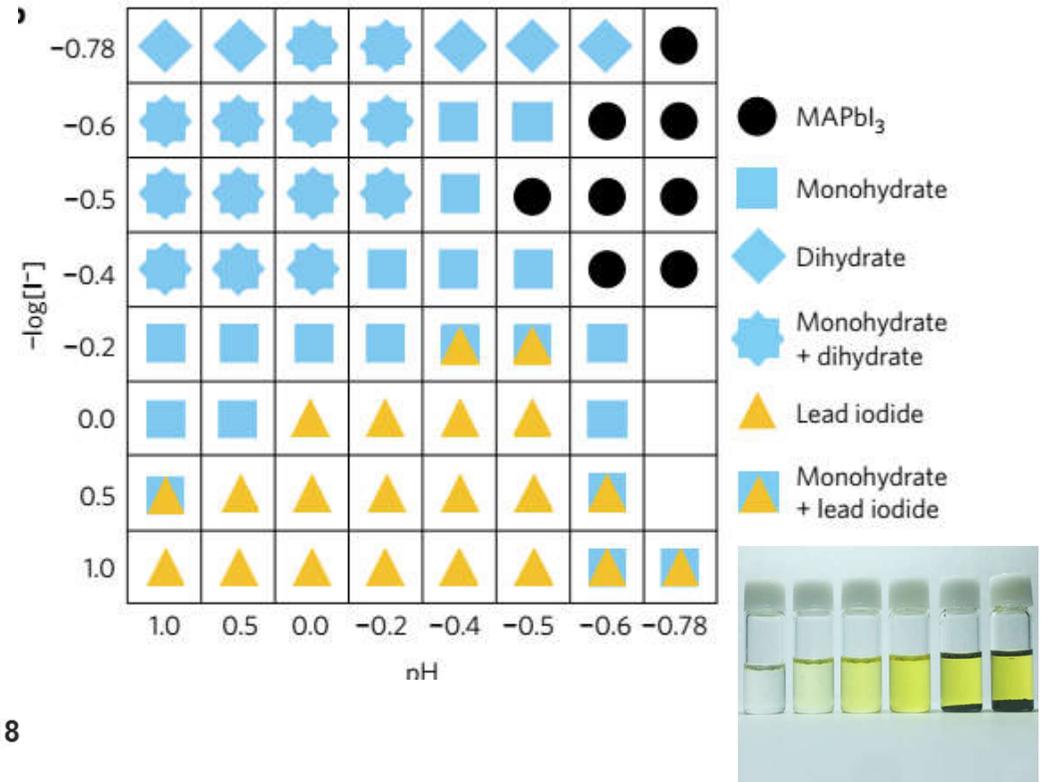
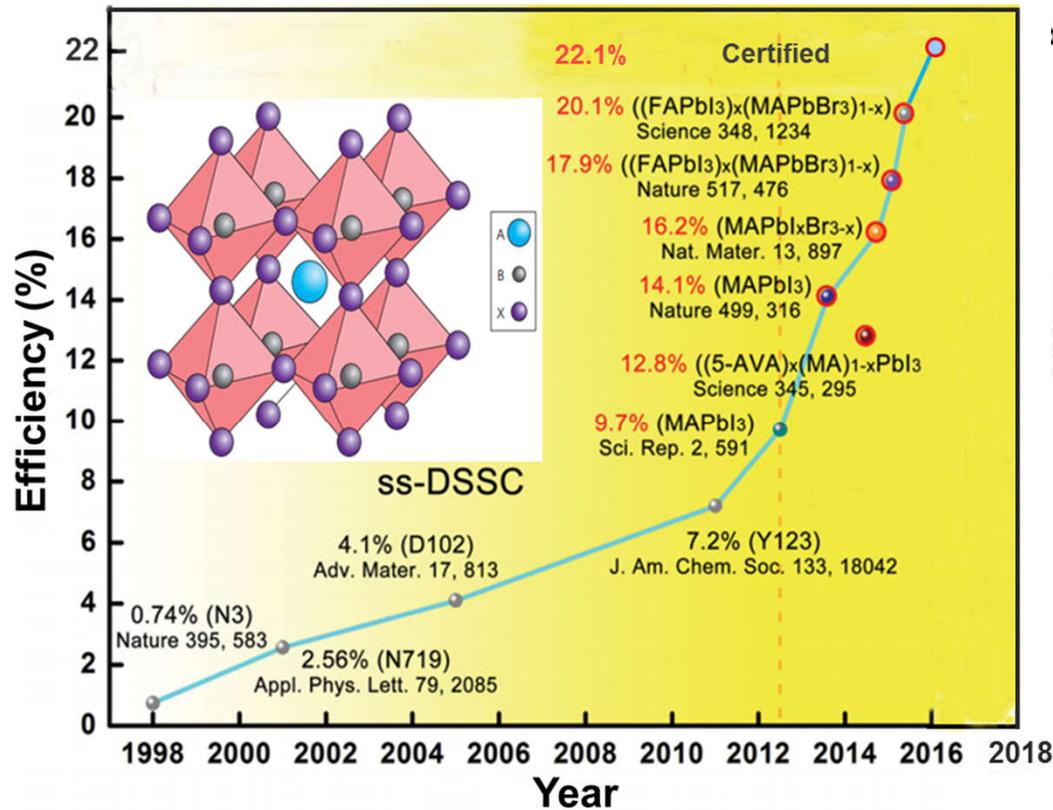
Xiaomei Wang, Xu Zong\* Can Li\*, et al. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 1159–1164

Hong Wang, Xu Zong\* Can Li\*, et al. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 40–47

Hong Wang, Xu Zong\*, et al. , *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 7376-7381

Peng Wang\*, et al, *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15: 1271

# 有机-无机钙钛矿材料

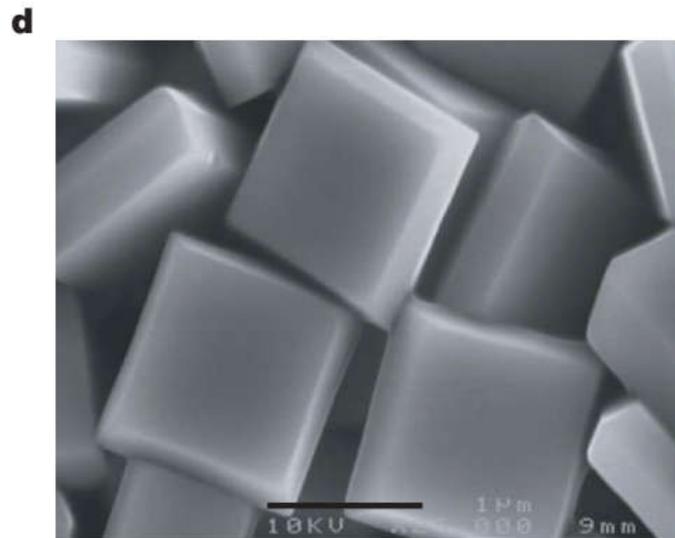
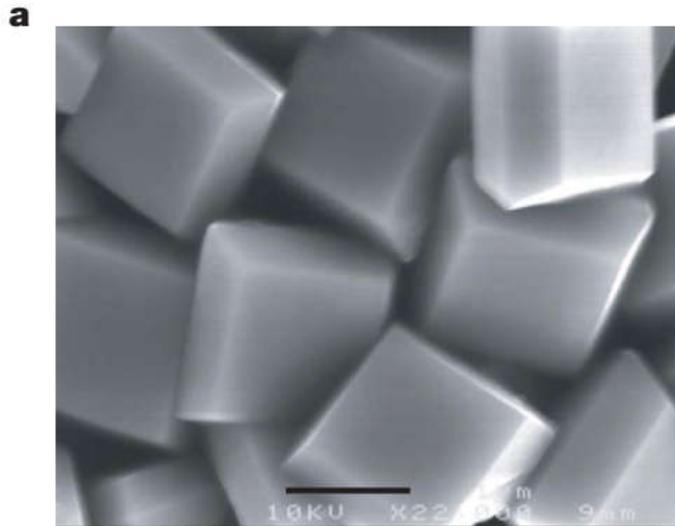


## 优异的光电物理性质：

- 高光吸收系数；
- 高载流子迁移率；
- 长载流子扩散长度；
- 带隙可有调变；

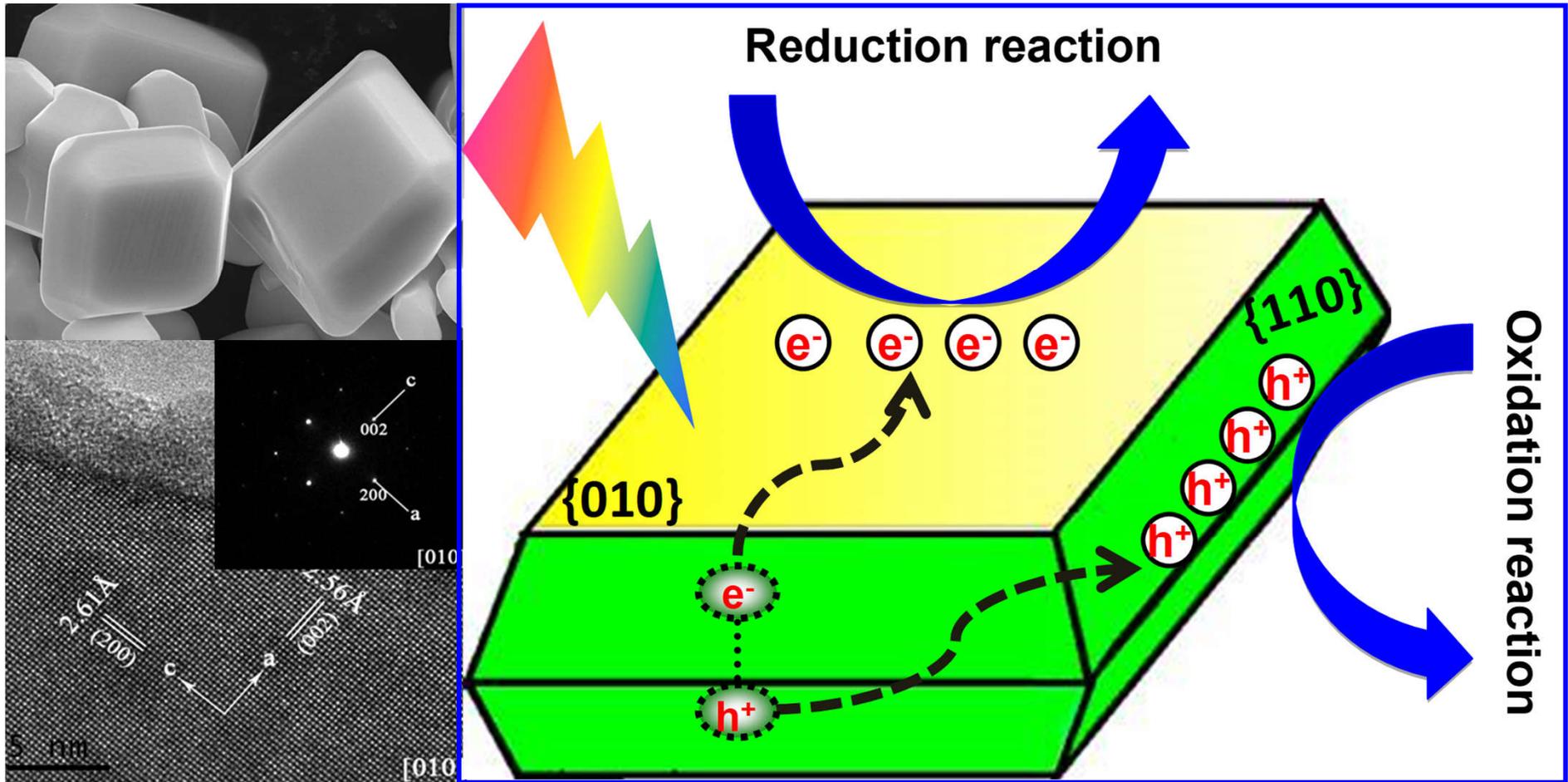
- 基于动态溶解-析出平衡机制将MAPbI<sub>3</sub>稳定于水溶液中；
- 首次实现有机-无机钙钛矿材料光催化制氢反应；

# TiO<sub>2</sub>晶面调控



- 锐钛矿TiO<sub>2</sub>通常主要由热力学稳定的{101}面构成（94%比例），高活性{001}面占据的比例很小；
- 采用氢氟酸作为晶面调控剂，合成高活{001}面占据47%的锐钛矿TiO<sub>2</sub>单晶。

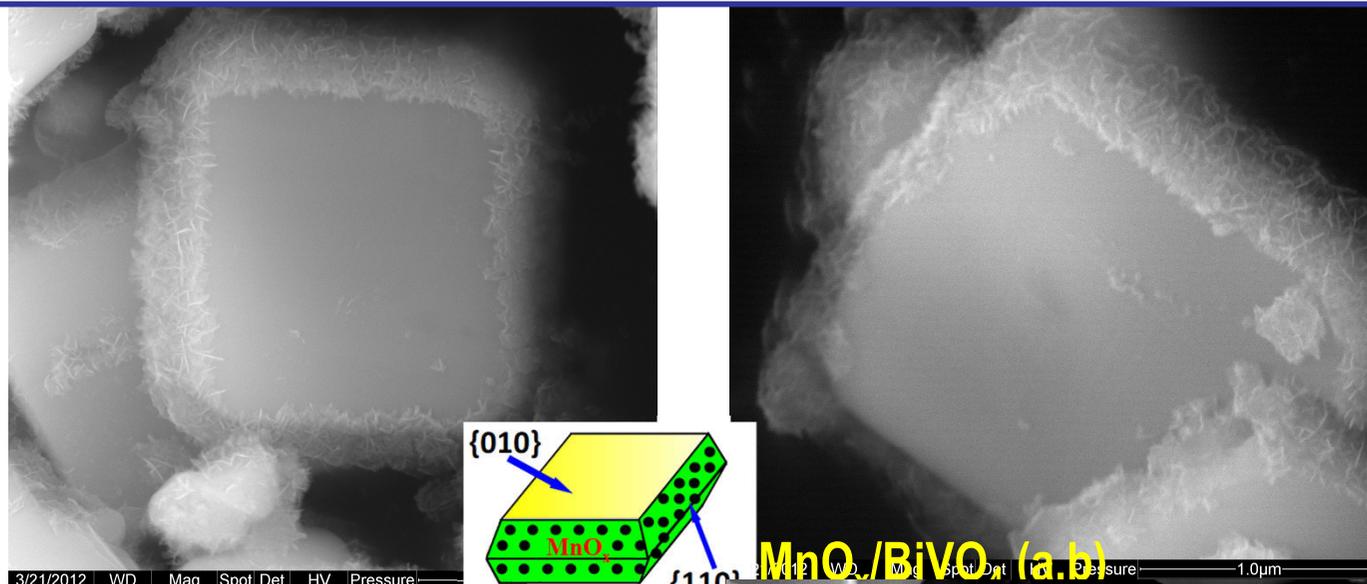
# BiVO<sub>4</sub>晶面调控



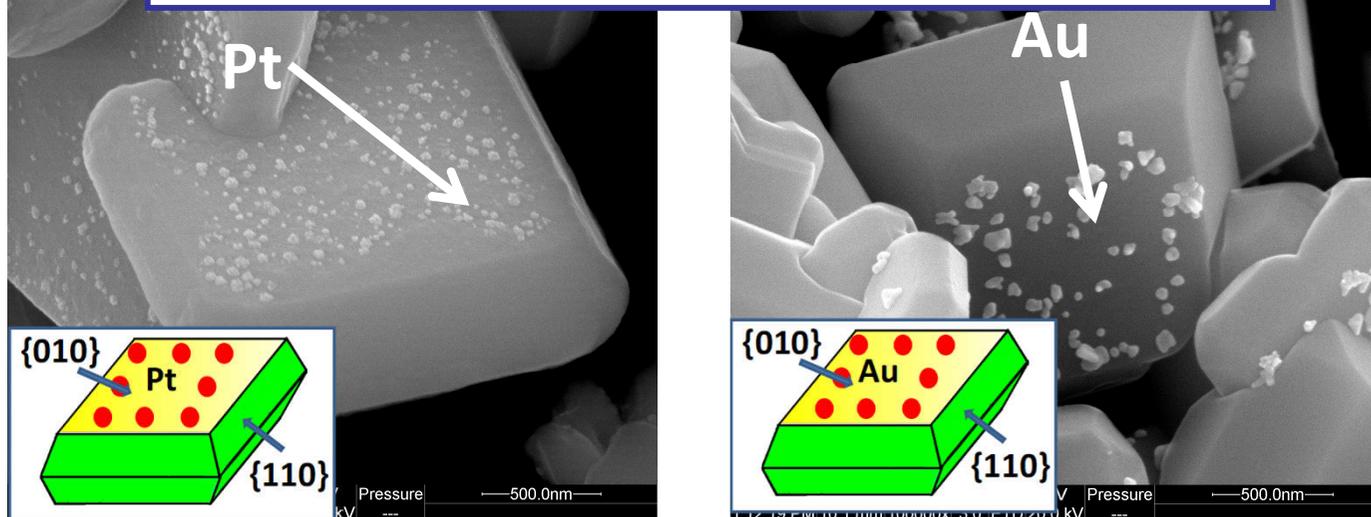
半导体颗粒不同晶面的表面能带弯曲程度不同，诱导产生内建电场，使得光生电子和空穴在不同晶面之间实现分离。

# BiVO<sub>4</sub>晶面调控

光氧化反应:  $M^{n+} + xH_2O + (2x-n) h^+ \rightarrow MO_x + 2x H^+$ ,  $M = Mn, Pb, Co, \dots$

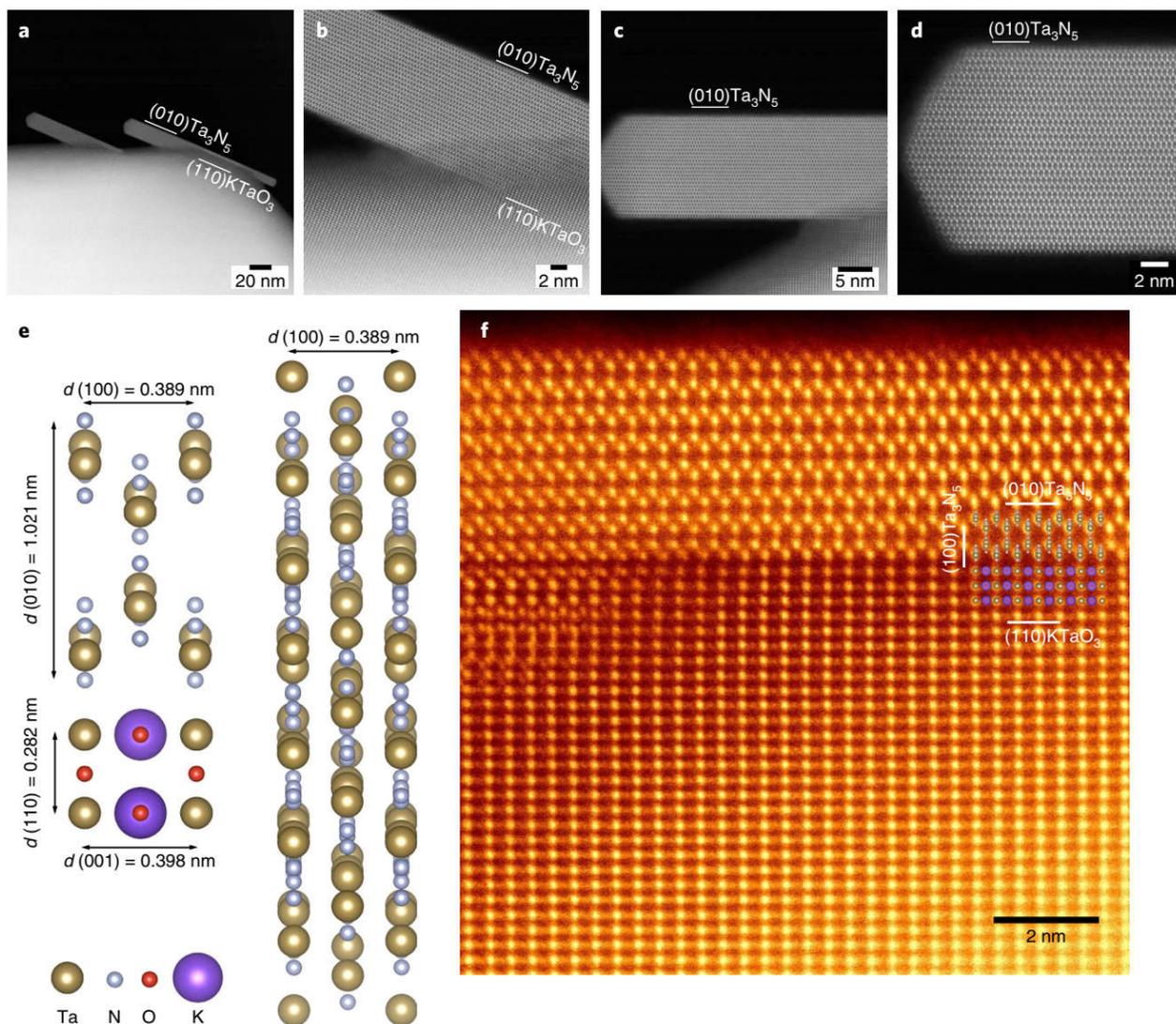


光还原反应:  $M^{n+} + n e^- \rightarrow M^0$ ,  $M = Au, Ag, Pt, \dots$



采用不同金属作为反应探针，观测半导体不同晶面的电荷属性。其中（010）面倾向于电子的累计，（110）面倾向于空穴的累计。

# 半导体缺陷调控



传统合成策略：Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为前驱



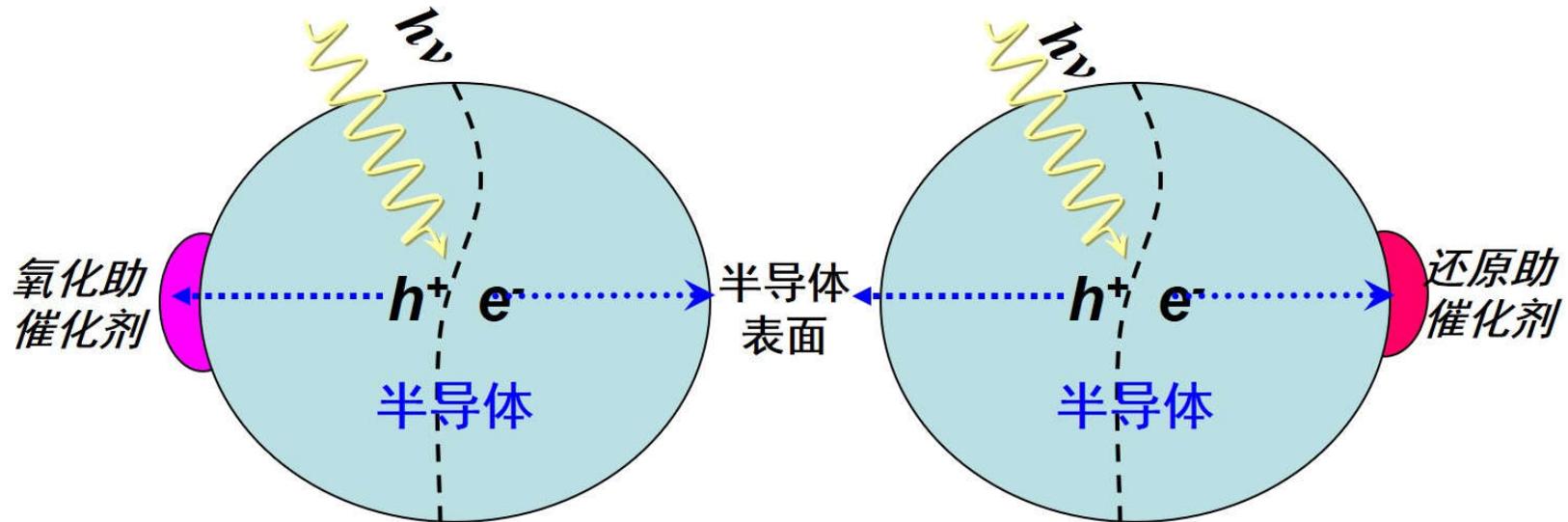
合成的Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>具有大量缺陷，导致光生电荷的严重复合，无法实现完全分解水反应。

改进的策略：KTaO<sub>3</sub>作为前驱



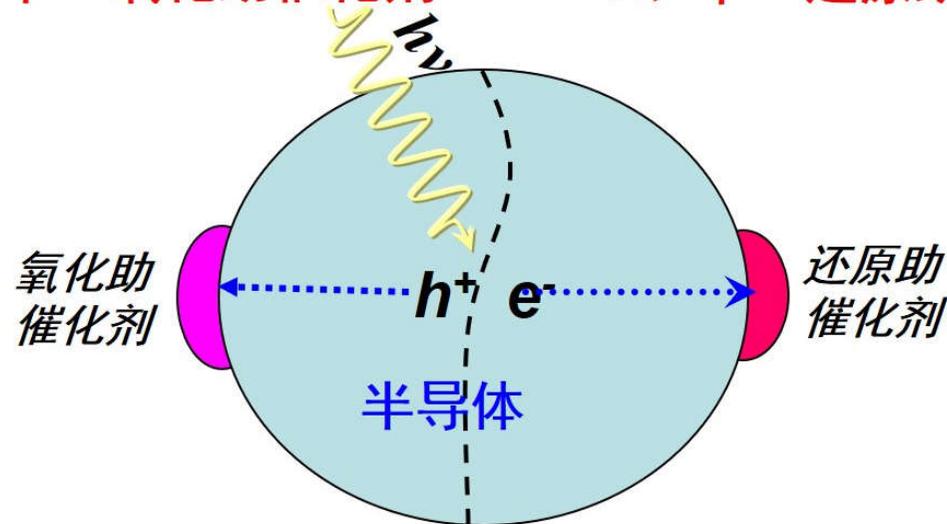
采用与Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>晶格匹配的KTaO<sub>3</sub>为前驱合成低缺陷Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>单晶，首次在Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>体系实现可见光下全分解水反应。

# 助催化剂担载



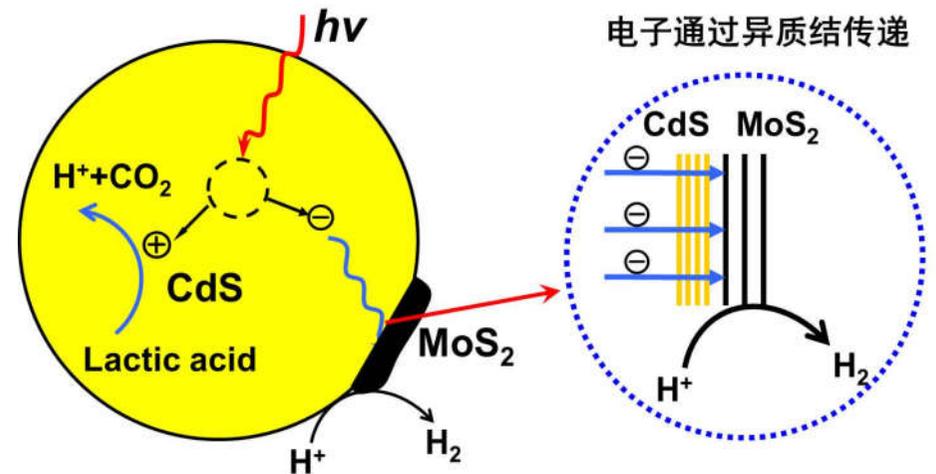
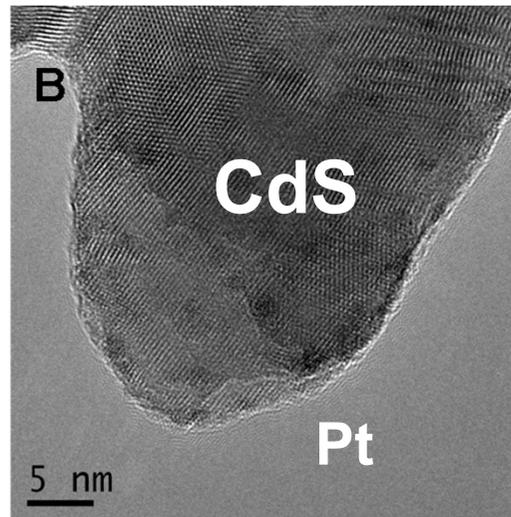
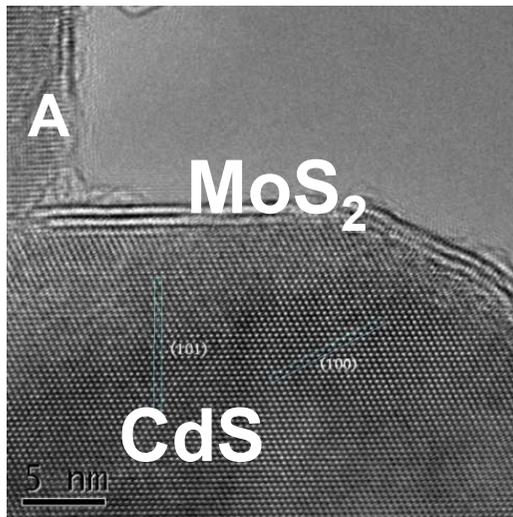
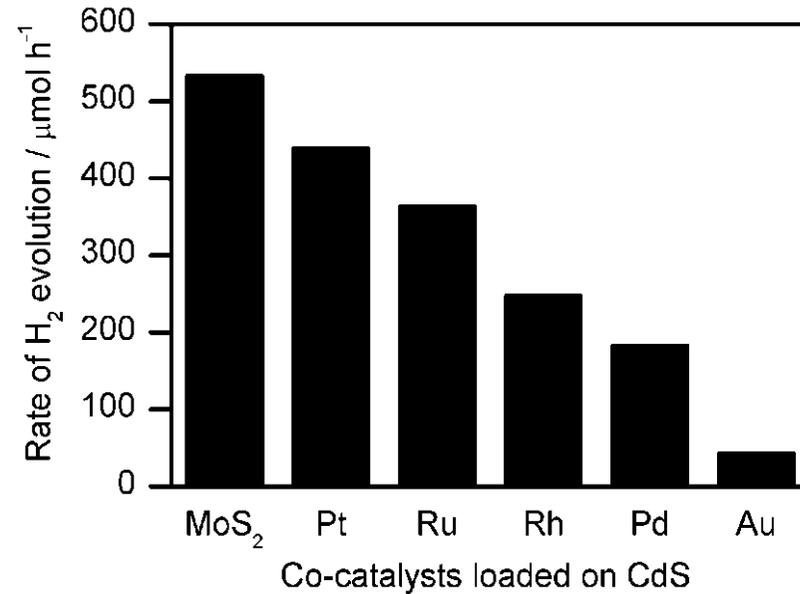
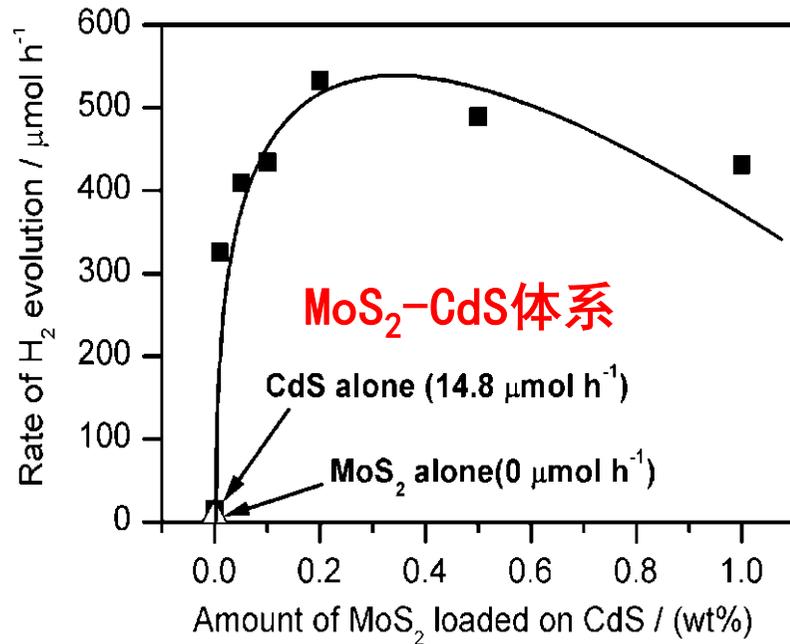
1、单一氧化助催化剂

2、单一还原助催化剂

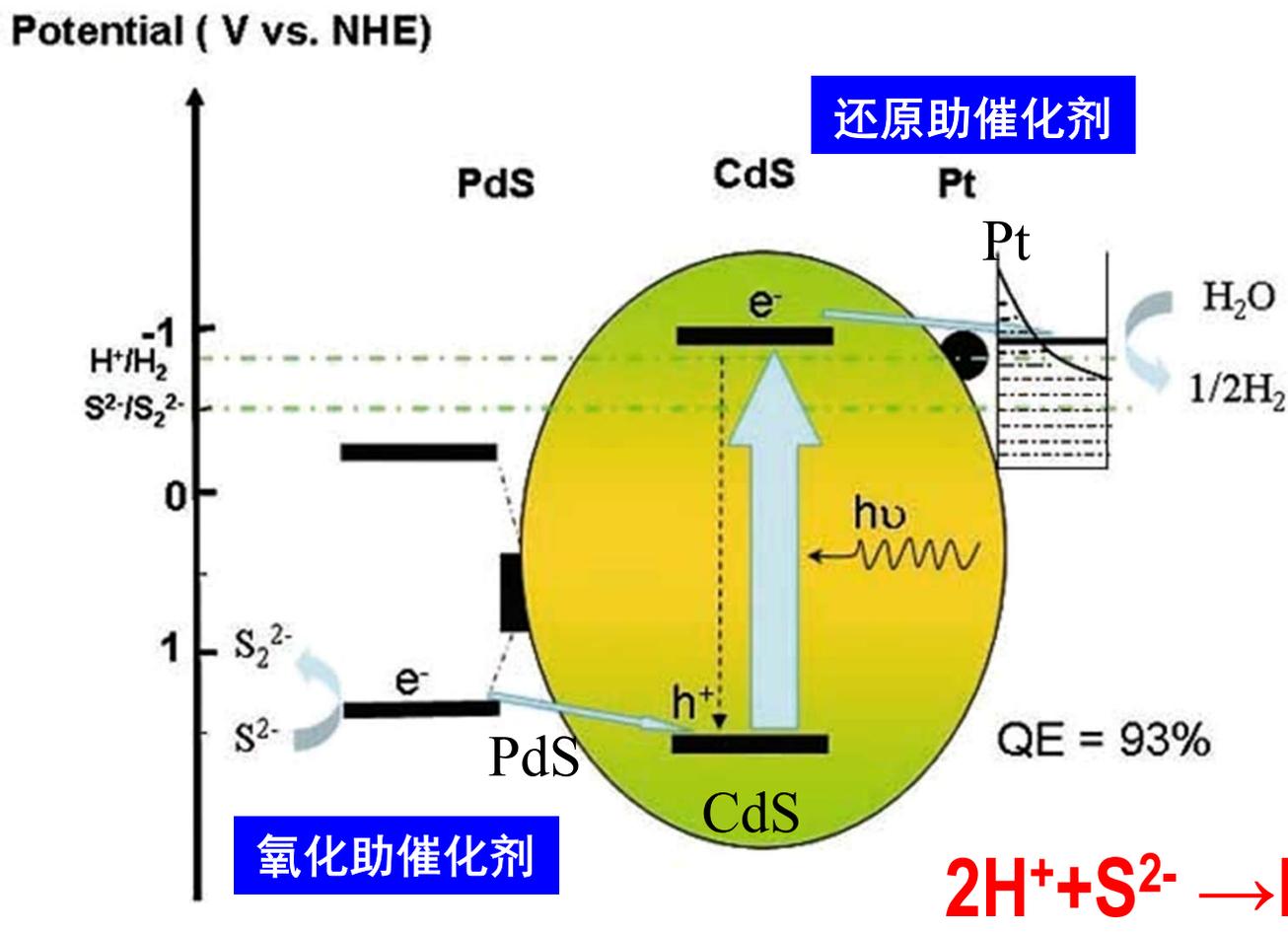


3、双助催化剂

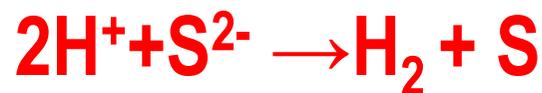
# 担载MoS<sub>2</sub>助催化剂到CdS光催化剂



# 双助催化剂提升CdS光催化剂性能

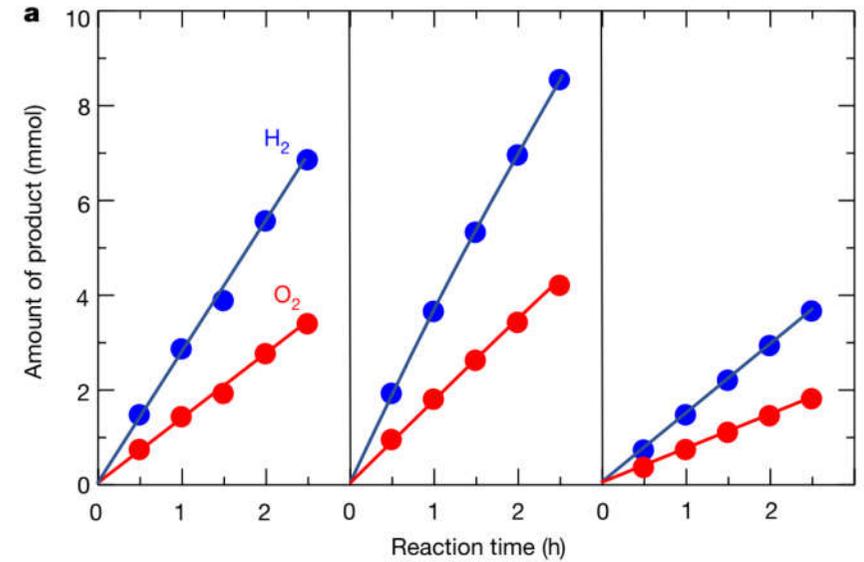
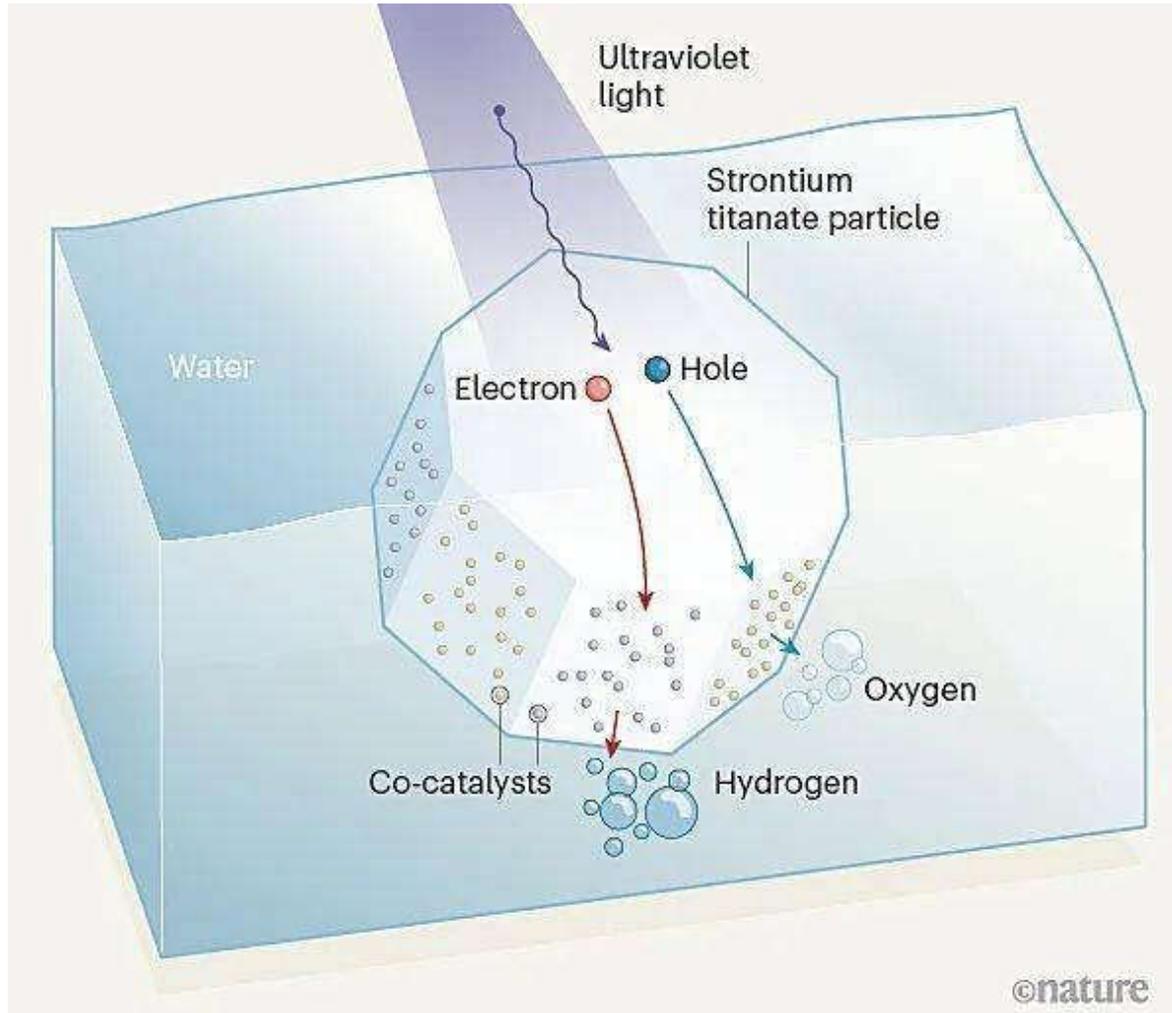


- 硫化镉（CdS）：为捕光半导体；
- 铂（Pt）：还原助催化，用于催化产氢反应；
- 硫化钯（PdS）：氧化助催化剂，用于S离子的氧化反应。



采用双助催化剂实现高效光催化制氢反应，人工光催化制氢首次在实验上达到与自然光合原初过程相接近的量子效率。

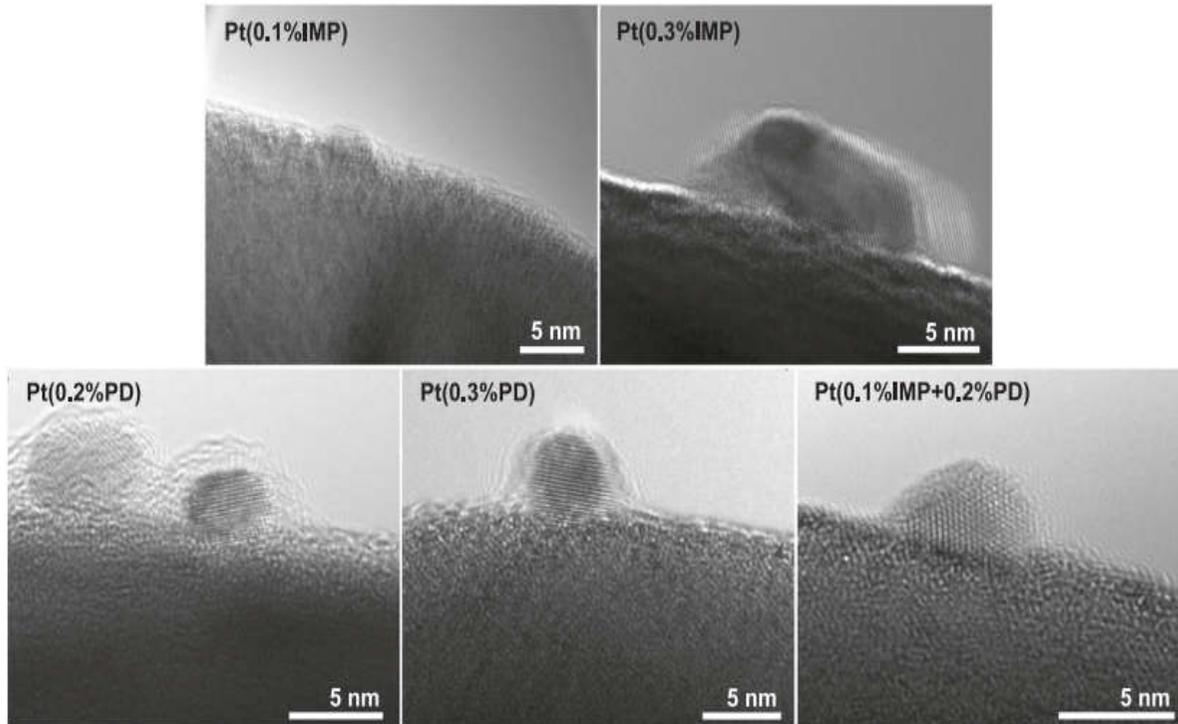
# 双助催化剂促进Al:SrTiO<sub>3</sub>分解纯水反应



- **SrTiO<sub>3</sub>:Al:** 为捕光半导体
- **Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** 产氢助催化剂
- **CoOOH:** 产氧助催化剂

在350-360nm光照下的分解水产氢量子效率高达96%。

# 助催化剂担载策略调控



传统助催化剂担载策略：

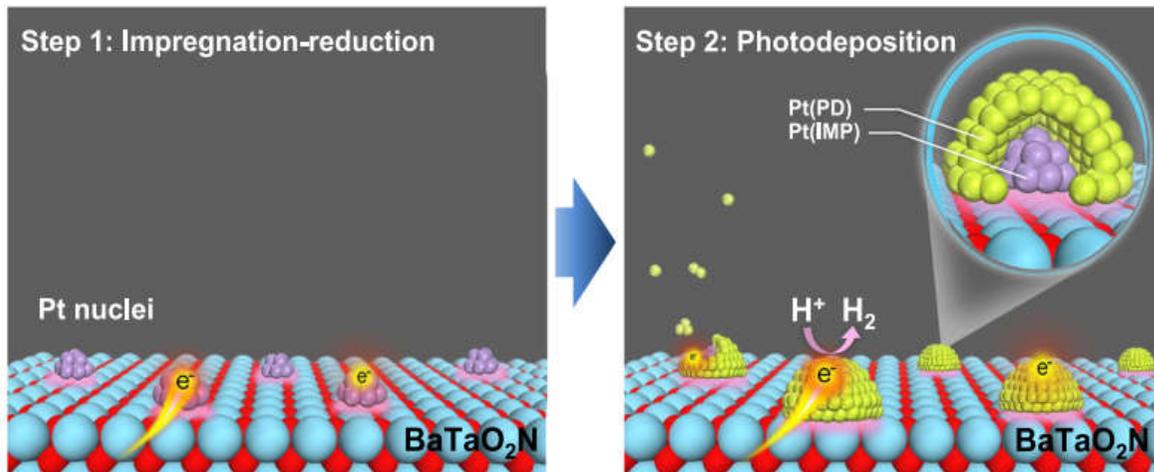
浸渍法：担载量大时颗粒大、分散差；

光还原法：与光催化剂接触差；

本工作策略：两步法

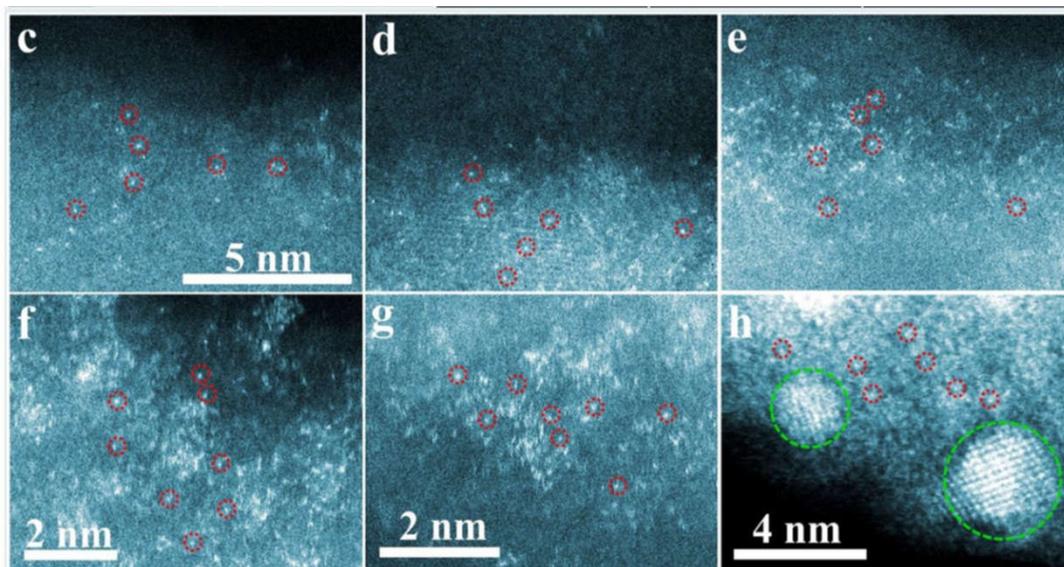
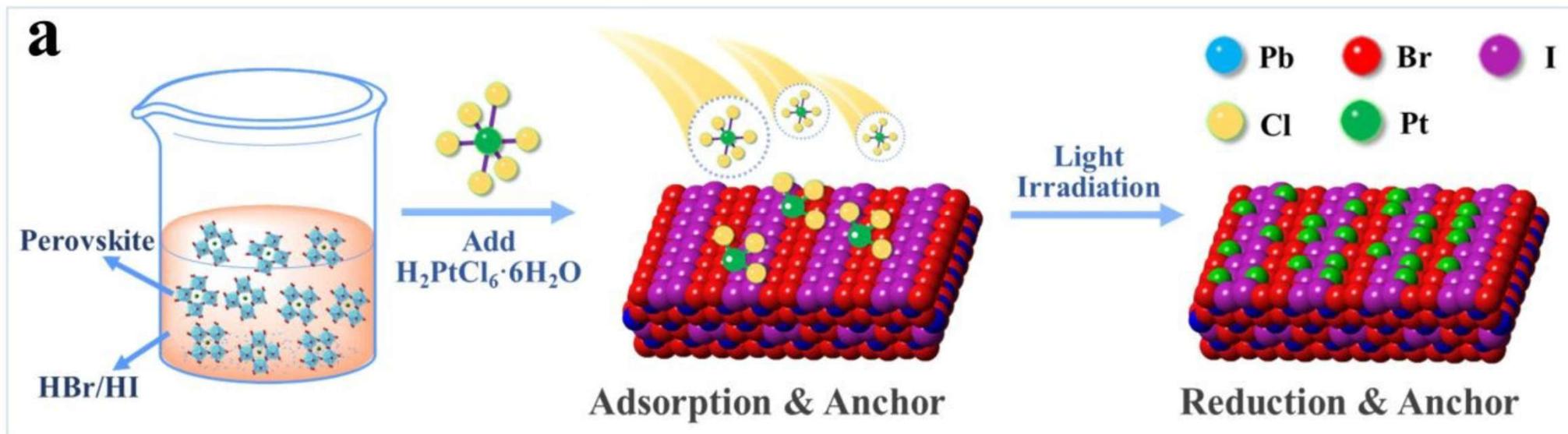
首先浸渍、然后光还原；

实现了助催化剂与光催化剂界面优异的接触和助催化剂的高度分散。



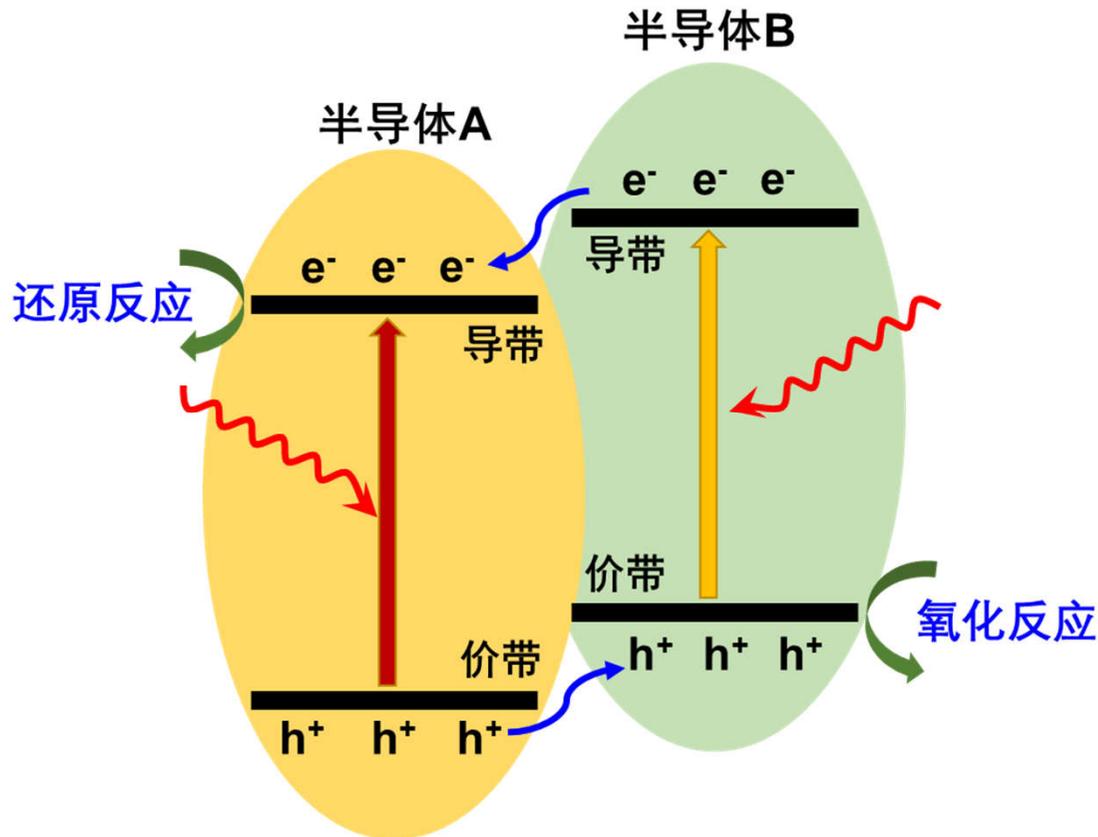
新方法调控的光催化剂的活性为原来的100倍。

# 单原子助催化剂



采用吸附-原位光还原的方法在钙钛矿 $\text{FAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 光催化剂表面组装单原子Pt催化剂，太阳能-氢能转化效率高达4.5%。

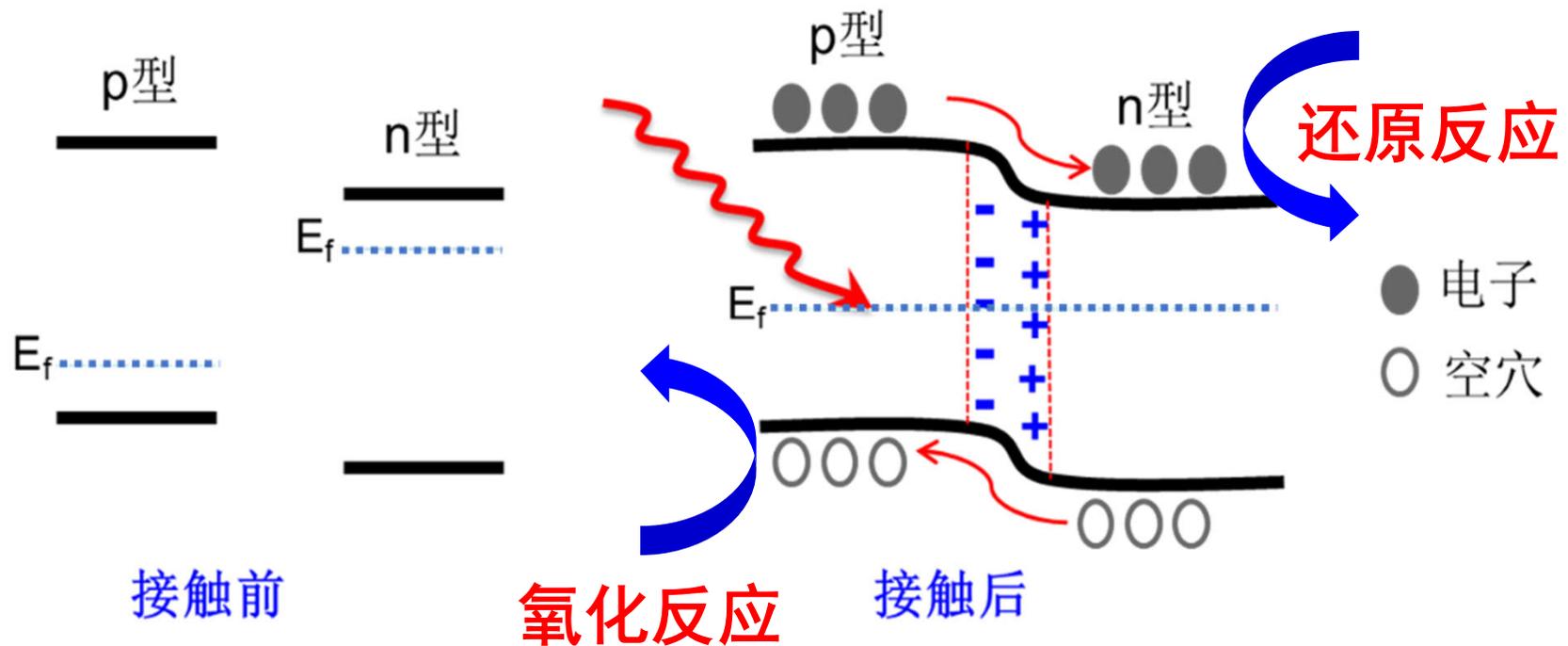
# 构建半导体异质结促进电荷分离



**异质结：**半导体物理学的一个概念，指不同的半导体材料互相接触形成的界面区域。根据半导体的类型，异质结可分为反型异质结（p-n结）和同型异质结（n-n结，p-p结）。

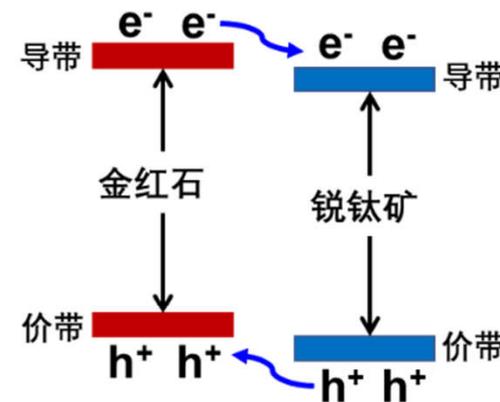
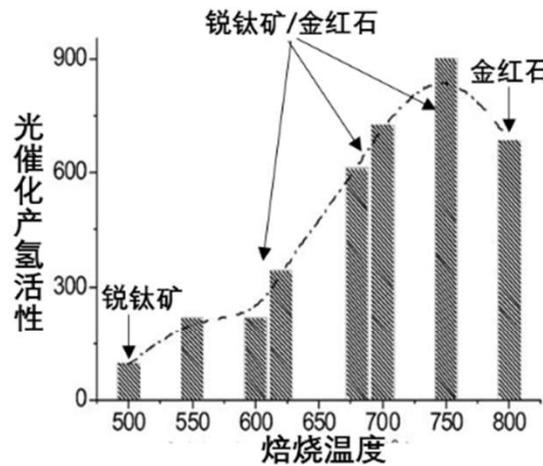
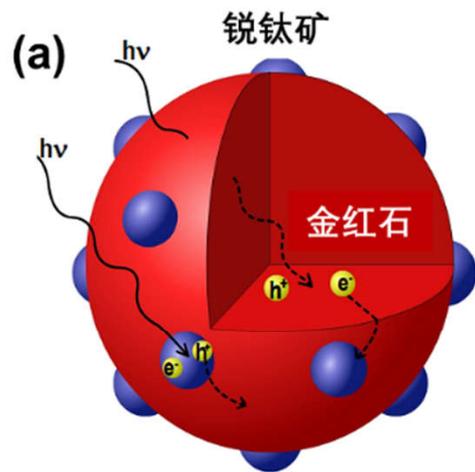
半导体A和B紧密接触。当两者受到光激发时，由于其能带结构的差异，光生电子从半导体B越过界面转移至半导体A，而光生空穴则会从半导体A转移至半导体B，使得还原反应主要发生在半导体A上，而氧化反应主要发生在半导体B上。由于半导体B上的电子和半导体A上的空穴被快速转移，减少了光生电荷的复合几率，提升了效率。

# 构建半导体pn结促进电荷分离

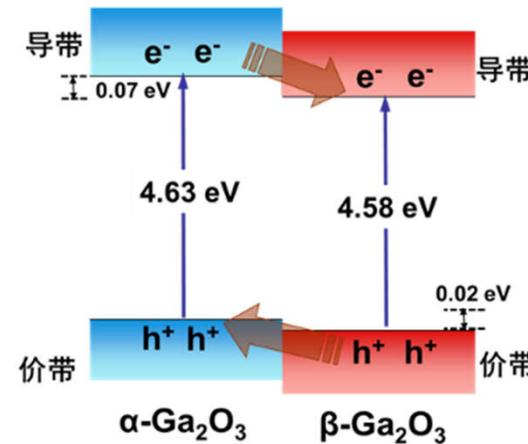
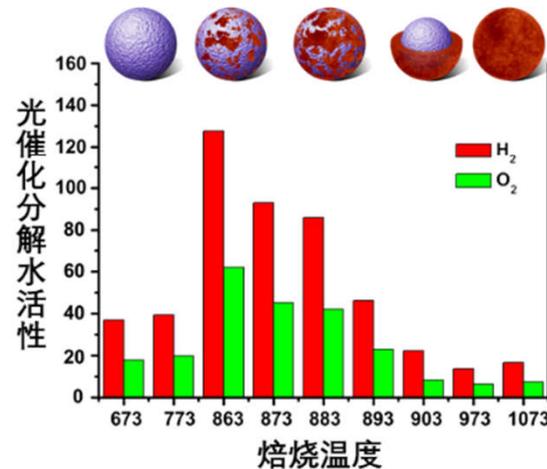
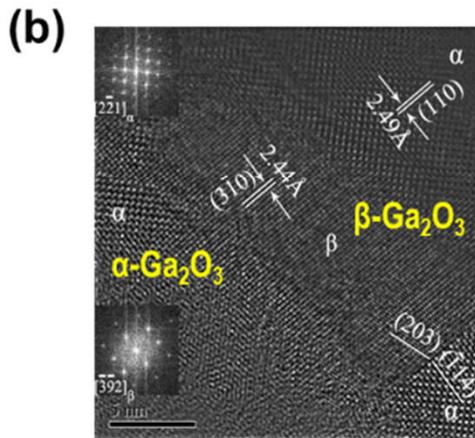


将能代匹配的p型和n型半导体纳米颗粒耦合，在两种颗粒间形成pn结。光照时，电子从p型向n型颗粒传输，在n型颗粒上发生还原反应；空穴从n型向p型颗粒传输，在p型颗粒上发生氧化反应，从而促进光生电荷的分离和传输。

# 构建半导体异相结促进电荷分离

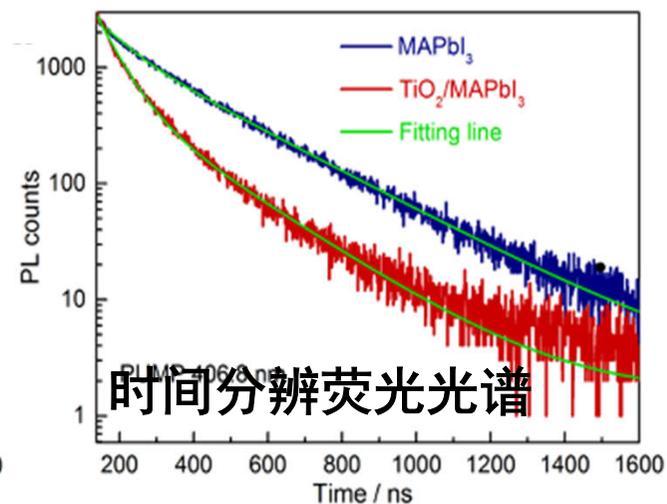
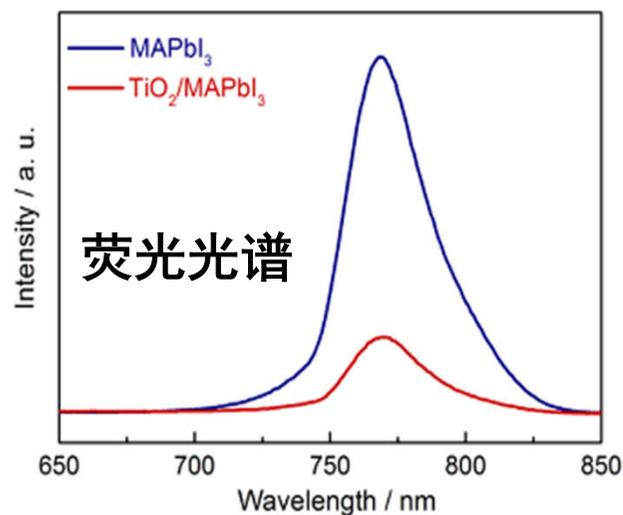
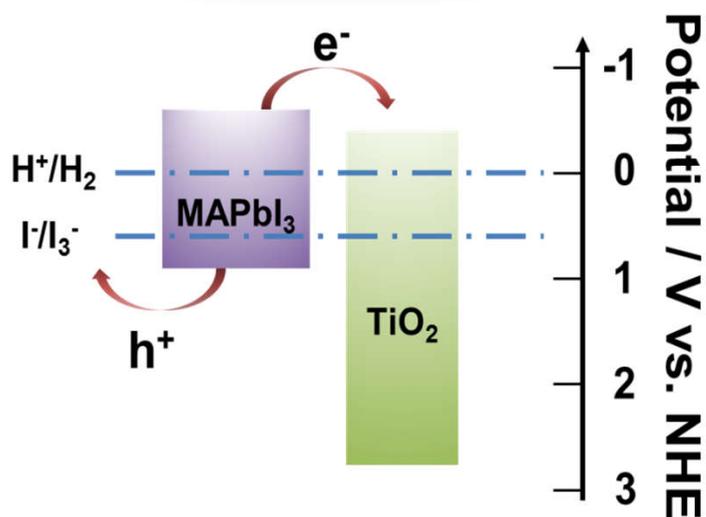
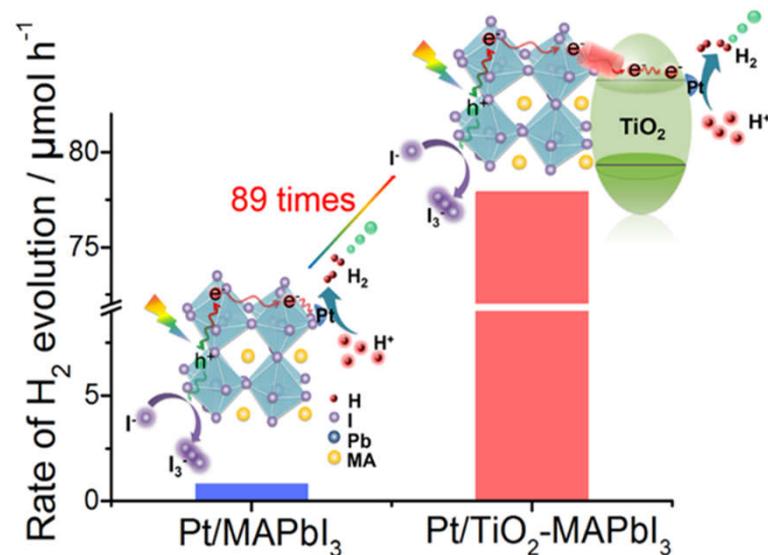
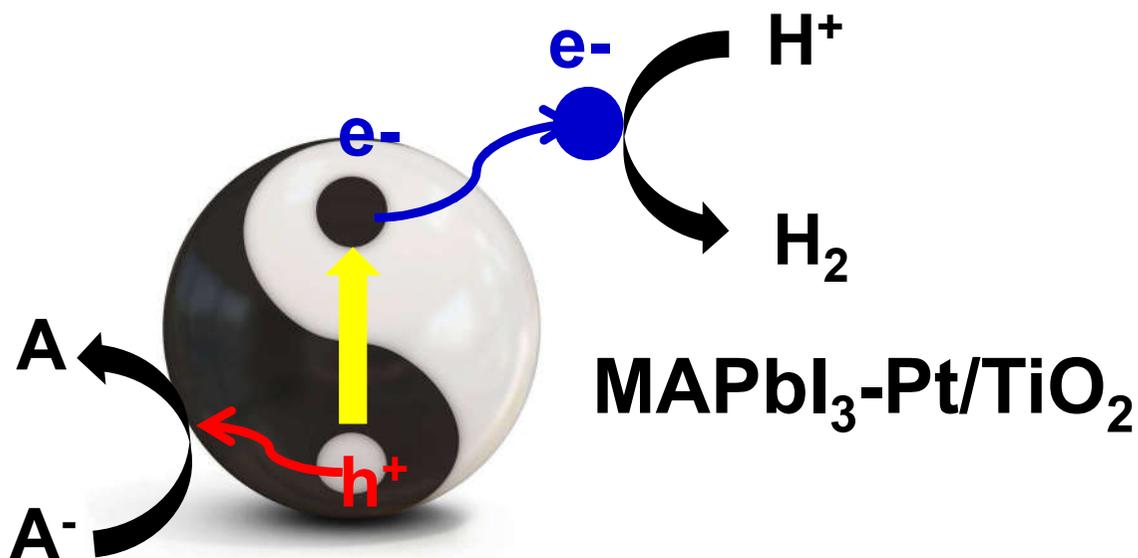


**异相结：**  
由同一种物质的不同物相之间形成



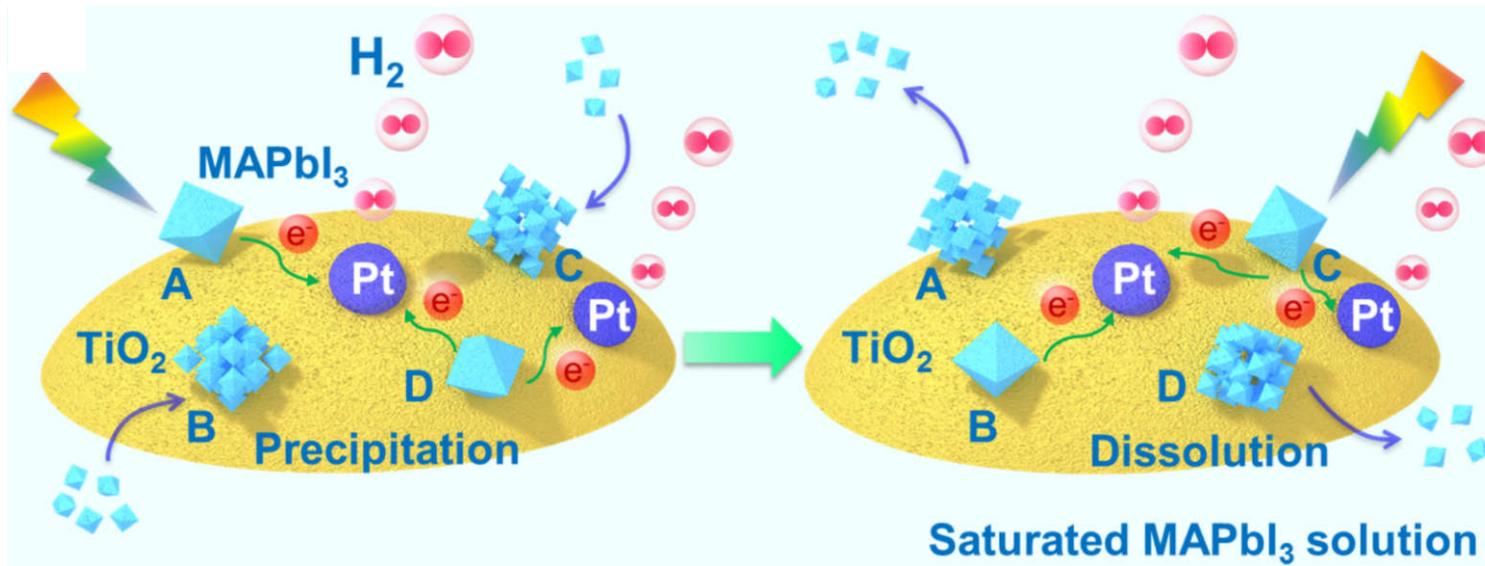
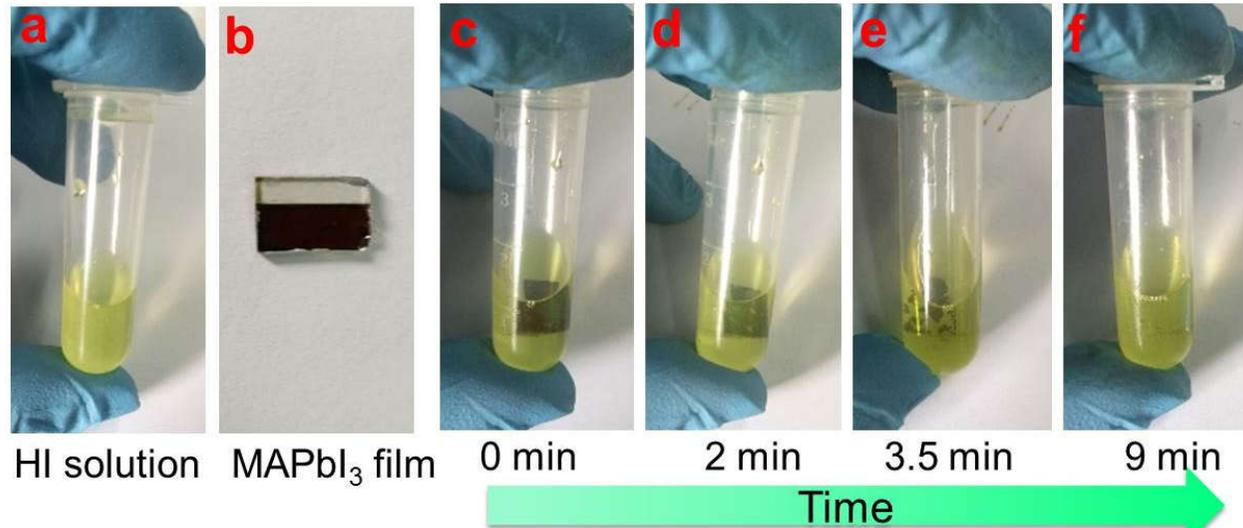
由于两相的能带结构存在微小差异，两者接触后在界面处形成内建电场，促进光生电荷在两相间的分离与传输。

# 构建电子传输通道



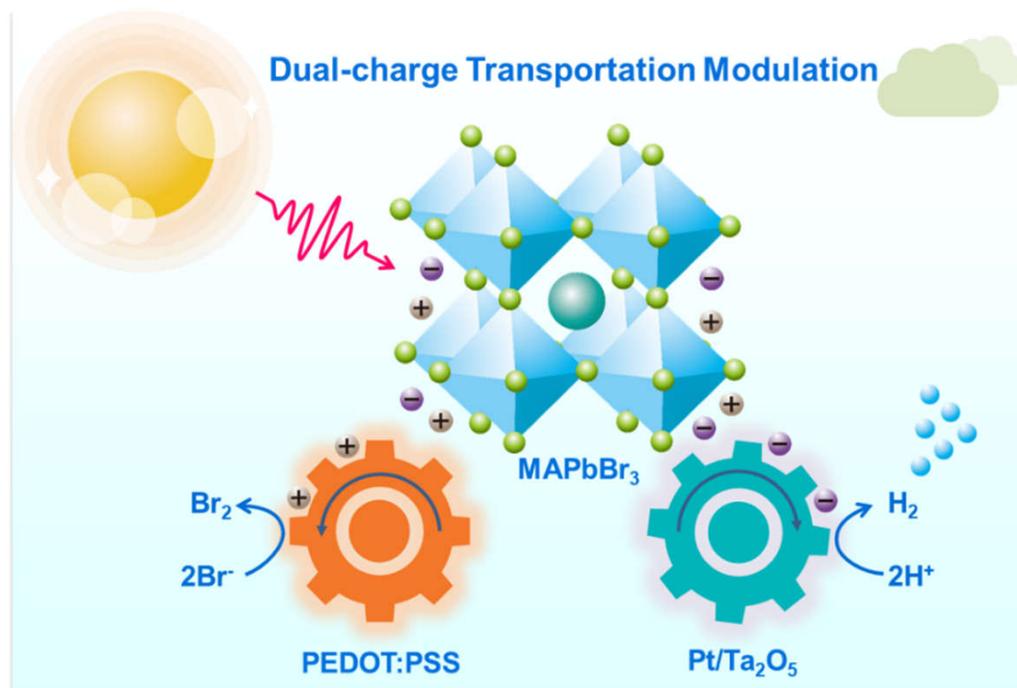
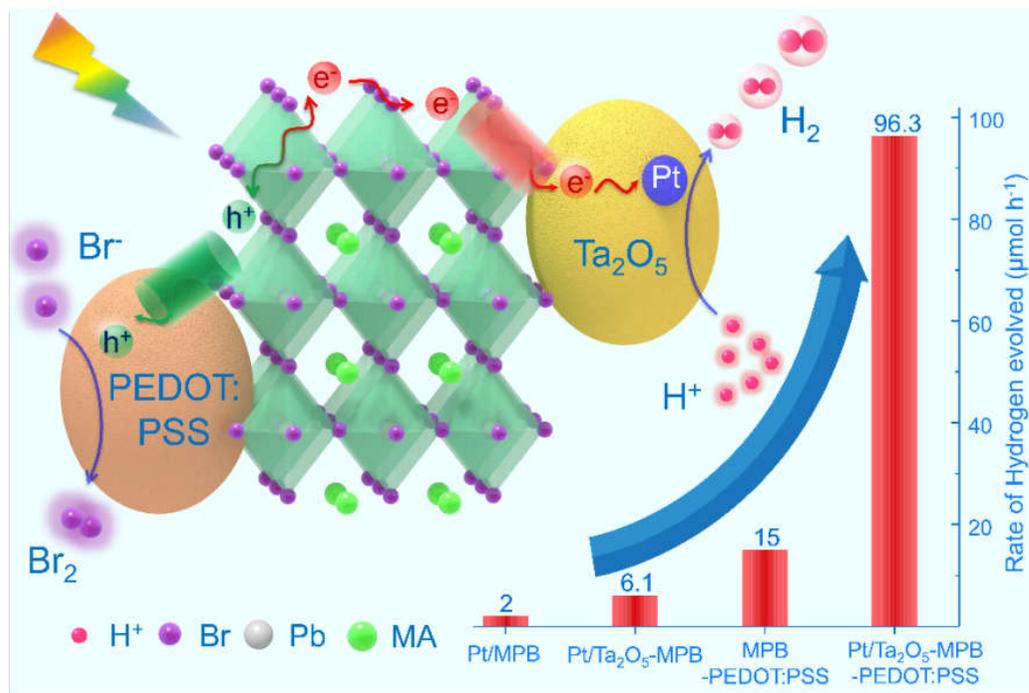
引入 $\text{Pt/TiO}_2$ 电子传输体后，三维钙钛矿 $\text{MAPbI}_3$ 的光催化产氢性能显著提升。

# 构建电子传输通道



MAPbI<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>的动态相互作用(动态异质结)促进了电荷分离、传输。

# 构建动态电子、空穴传输通道



通过构建双动态电荷传输通道，促进钙钛矿界面电荷传输，获得高效光催化制氢性能。

# 光催化与其他研究领域的交叉

---

- 1、传统催化：甲烷选择性催化、合成氨；
- 2、光催化-生物催化；
- 3、光热催化；
- 4、光催化有机合成

Oliver Reiser,\* and Burkhard König\* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 10034 – 10072 (review)

Tristan H. Lambert, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 12567–12583 (review)

- 5、光助金属空气电池、燃料电池

Huisheng Peng, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 10.1002/anie.202213026 (review)

.....

# 催化：光催化化学键选择活化



甲醇是一种重要的平台分子，活化O-H和C-O容易，而选择性活化C-H键较难。该工作以CdS为光催化剂，MoS<sub>2</sub>为助催化剂，实现甲醇中C-H键的活化和C-C键耦联制备乙二醇反应。

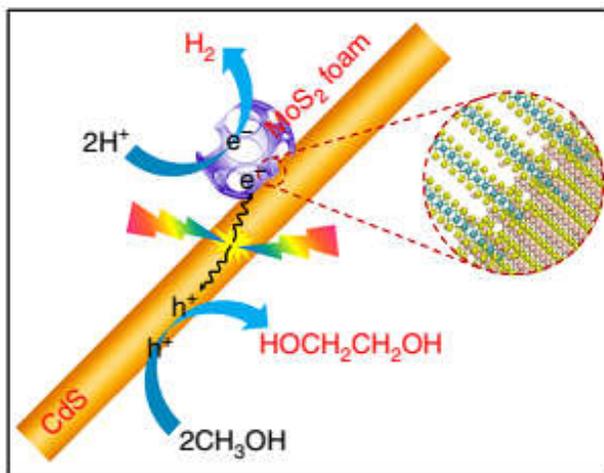


Table 1 Catalytic performances of some typical semiconductors

Catalyst	Formation rate (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )							e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> <sup>a</sup>	Selectivity <sup>b</sup> (%)		
	EG	HCHO	HCOOH	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		EG	HCHO	HCOOH
<i>UV-Vis light</i>											
TiO <sub>2</sub>	0	1.6	0.11	0.16	0.042	2.0	0.053	0.91	0	84	5.6
ZnO	0	3.0	0.038	0.23	0.028	3.1	0.14	0.90	0	91	1.2
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0	0.79	0.33	0.11	0	1.5	0.039	0.92	0	64	27
ZnS	1.3	2.2	0.067	0.083	0	3.4	0.087	0.92	54	43	1.3
<i>Visible light</i>											
ZnS	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
Cu <sub>2</sub> O	0	0.46	0	0	0	0.42	0	0.91	0	100	0
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0	0.13	0.017	0.023	0	0.19	0	0.91	0	77	10
CuS	0	0.11	0.013	0	0	0.13	0	1.0	0	89	11
CdS particle	0.28	0.40	0	0	0	0.65	0	0.95	58	42	0
CdS rod	0.46	0.38	0	0	0	0.75	0	0.90	71	29	0
MoS <sub>2</sub> sheet/CdS <sup>c,d</sup>	6.0	2.3	0	0	0	7.5	0	0.91	84	16	0
MoS <sub>2</sub> foam/CdS <sup>c,d</sup>	11	2.5	0	0	0	12	0	0.92	90	10	0
MoS <sub>2</sub> sheet	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
MoS <sub>2</sub> foam	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—

Reaction conditions: solution, 76 wt% CH<sub>3</sub>OH + 24 wt% H<sub>2</sub>O, 5.0 cm<sup>3</sup>; atmosphere, N<sub>2</sub>; light source, 300-W Xe lamp; UV-Vis light, λ = 320–780 nm; visible light, λ = 420–780 nm

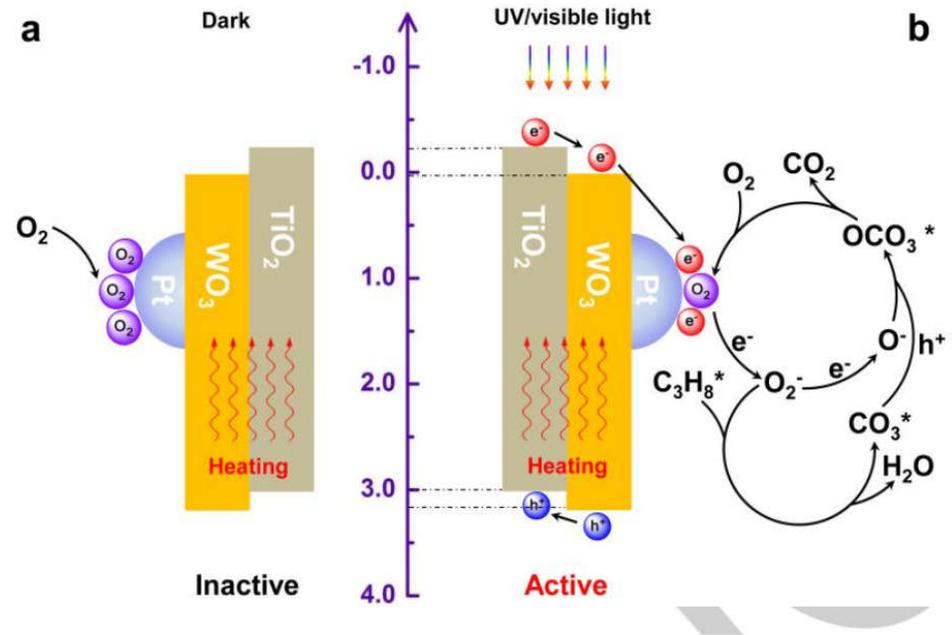
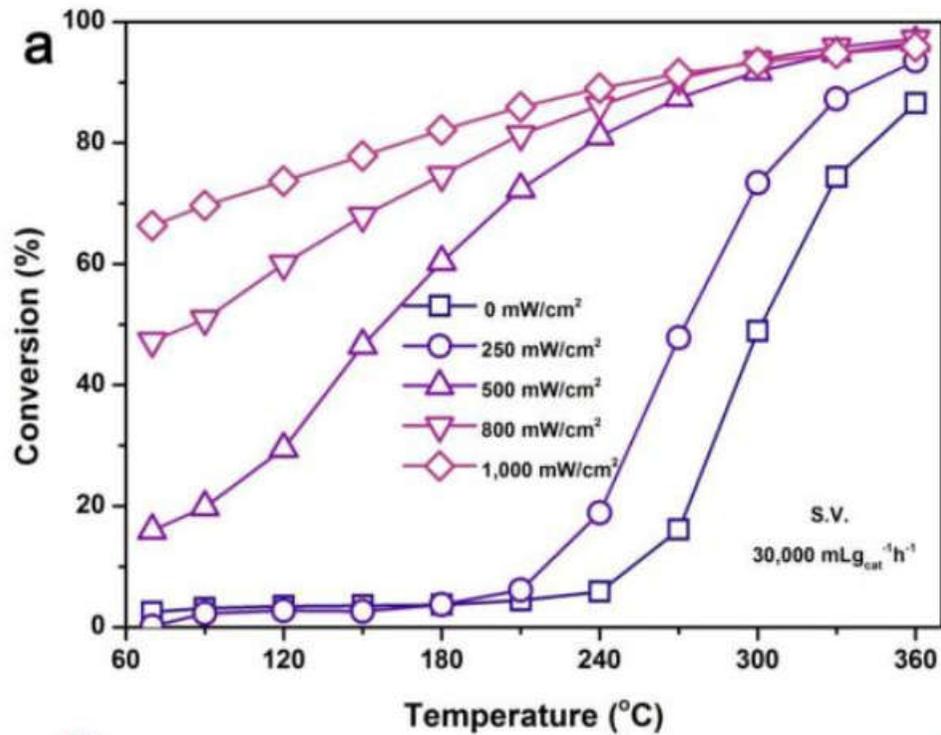
<sup>a</sup> The ratio of electrons and holes consumed in product formation was calculated by the equation of e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> = [2 × n(H<sub>2</sub>) + 2 × n(CH<sub>4</sub>)]/[2 × n(EG) + 2 × n(HCHO) + 4 × n(HCOOH) + 4 × n(CO) + 6 × n(CO<sub>2</sub>)]

<sup>b</sup> Selectivity was calculated on a molar carbon basis

<sup>c</sup> CdS without designation denotes the CdS nanorod

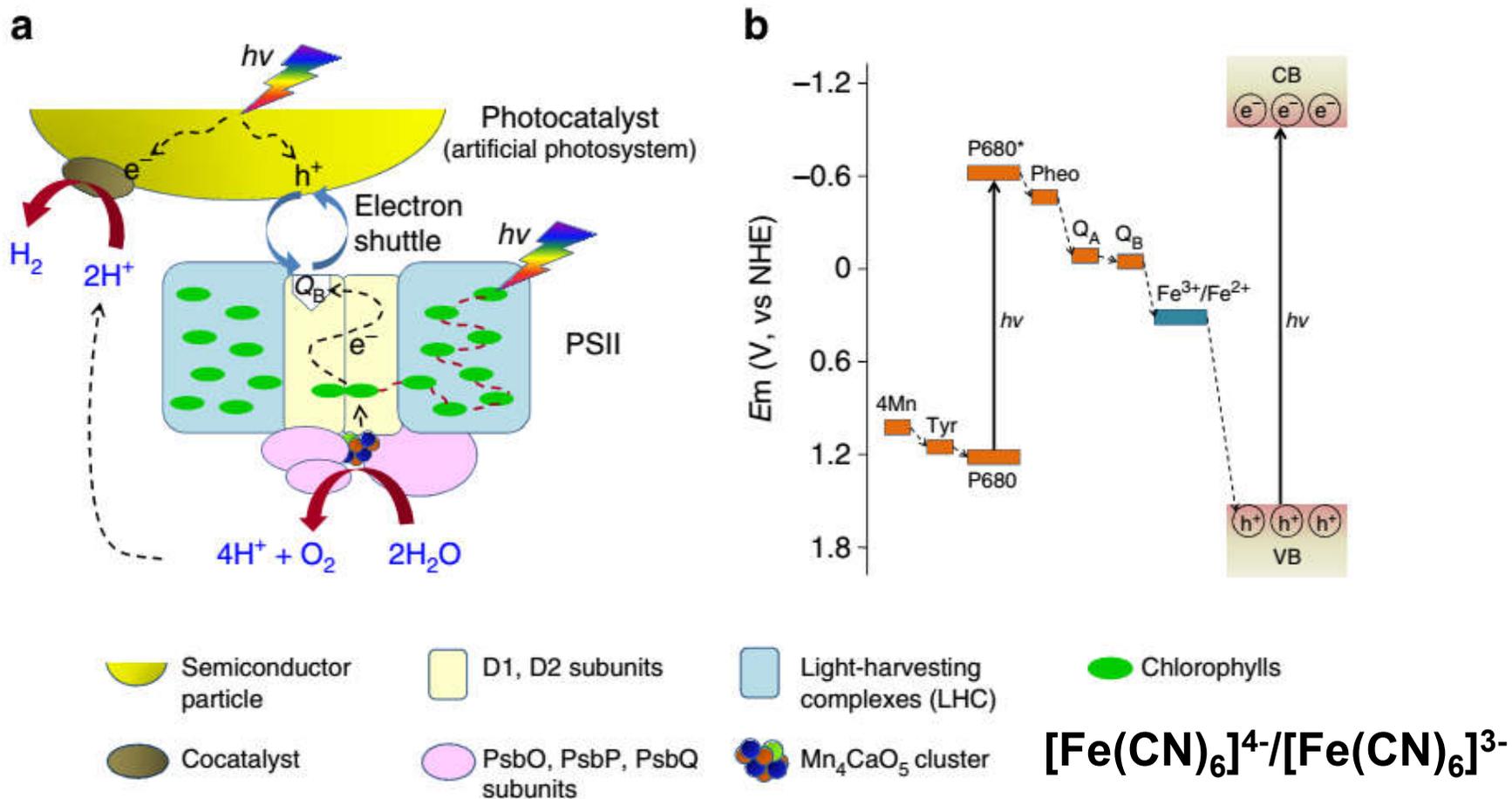
<sup>d</sup> Sheet: MoS<sub>2</sub> nanosheet with a content of 5.0 wt%; foam: MoS<sub>2</sub> nanofoam with a content of 5.0 wt%

# 光催化-热催化耦合



- 采用Pt/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>光催化剂进行丙烷催化氧化反应；
- 采用光催化-热催化协同催化时90度即可实现70%转化率，单纯热催化需要300度以上；
- 光催化的存在抑制了氧气对Pt的毒化；

# 自然-人工光催化杂化体系分解水

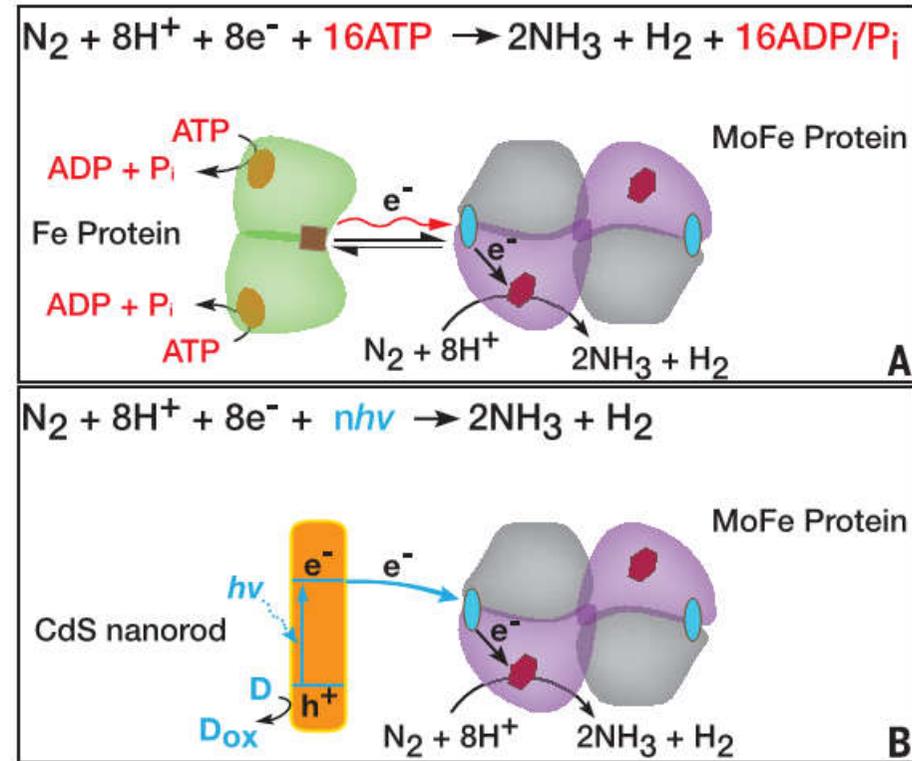
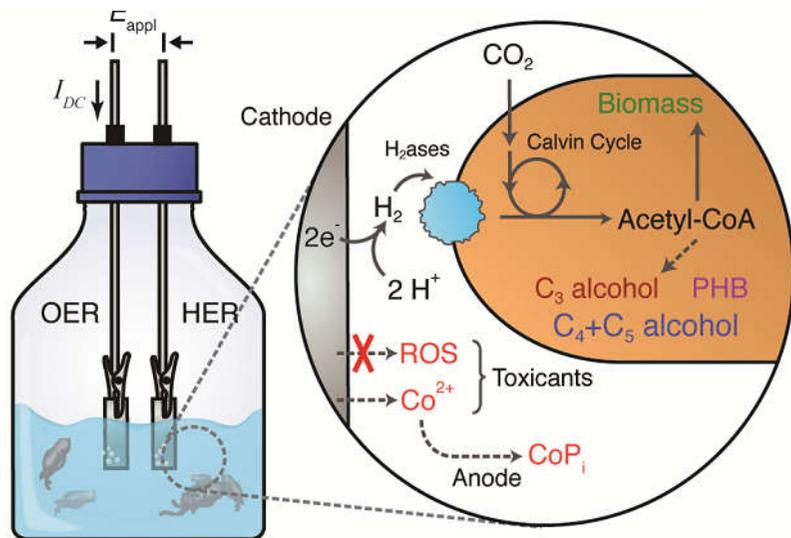
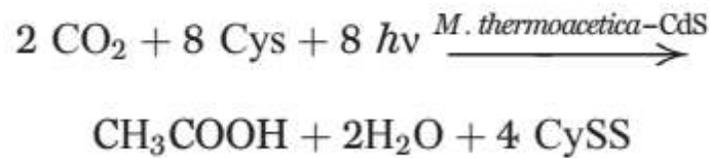
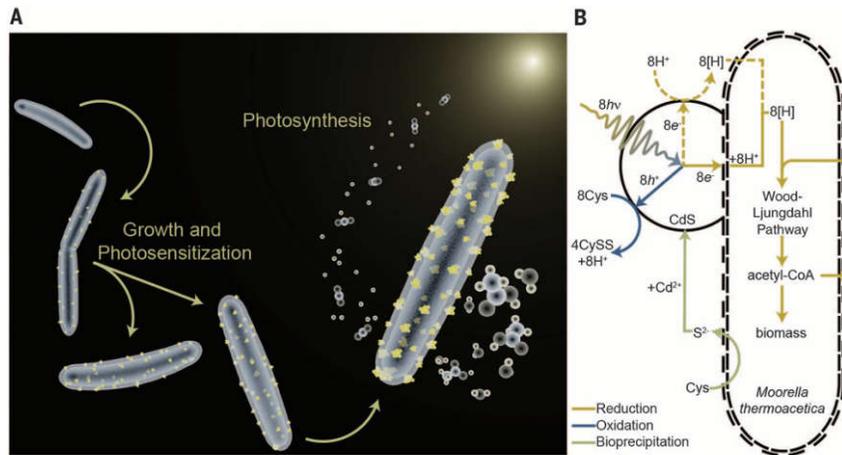


采用传统Z-scheme设计将PSII和人工光催化剂耦合。

Wang W Y, Chen J\*, Li C\*. et al. *Nature Commun.*, 2014, 5:4647.

Wang W Y, Zong X\*, Li C\*, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 9229–9233.

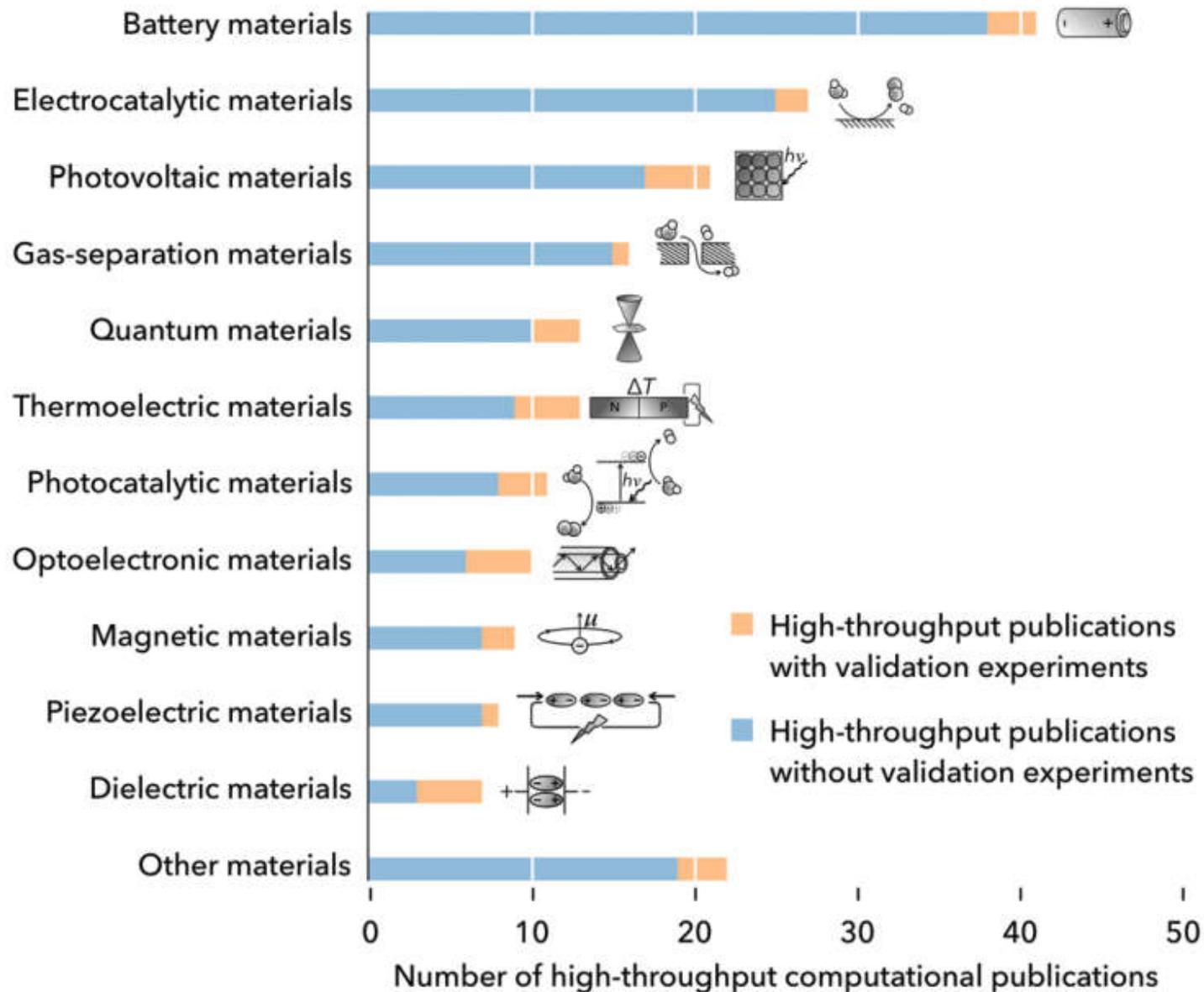
# 光催化-生物催化耦合



将光催化剂产生的光生电子注入到生物体系，通过生物体系催化实现CO<sub>2</sub>还原、合成氨等反应过程。

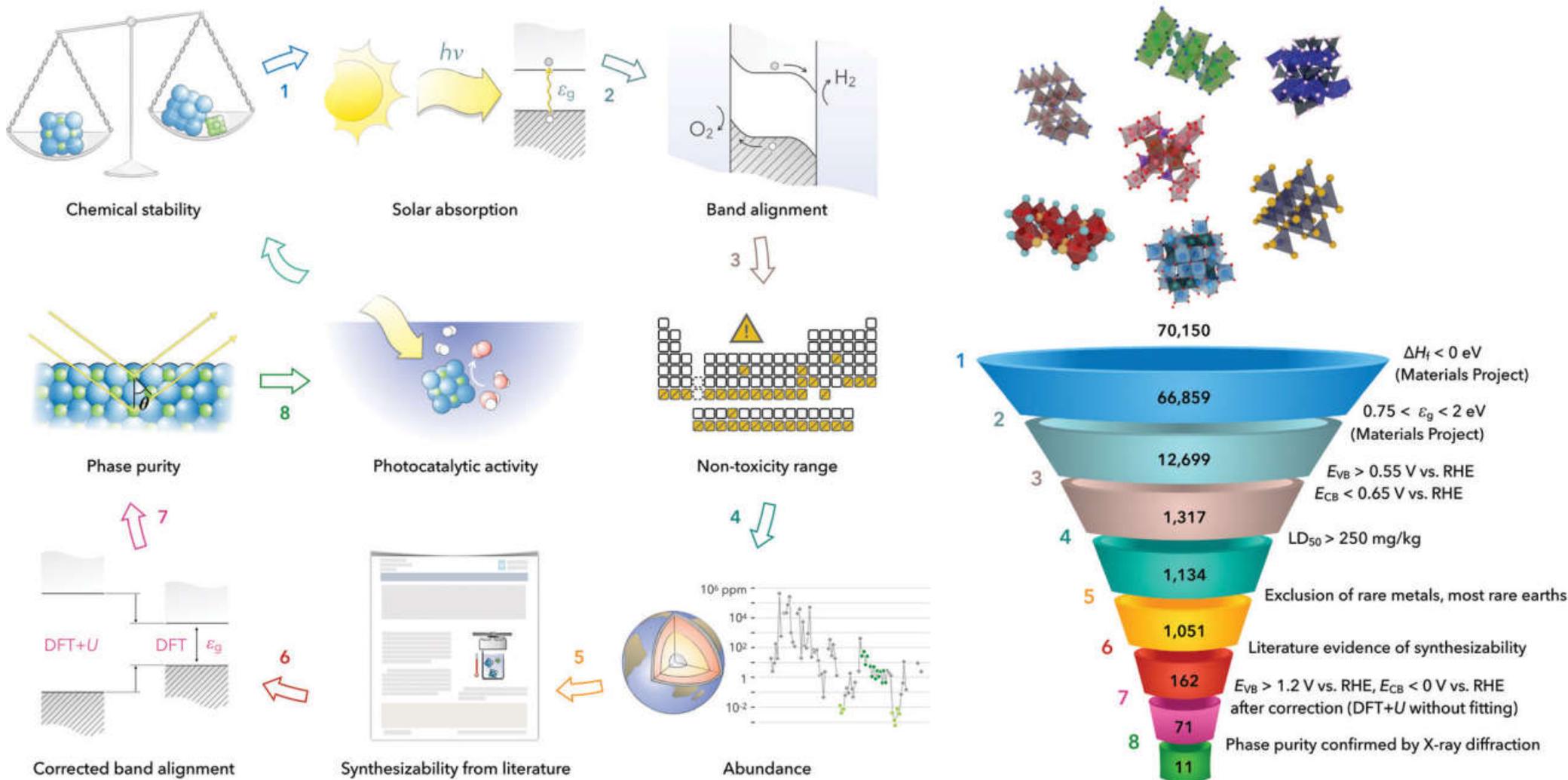
Peidong Yang, et al **Science**, 2016, 74;  
Daniel G. Nocera et al **Science**, 2016, 1210;  
Paul W. King, et al **Science**, 2016, 448;

# 高通量计算文献统计



Yihuang Xiong,\*Quinn T. Campbell, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 2335–2348.

# 光催化材料理论-实验验证高通量计算



综合考虑半导体带宽、带边位置、元素毒性、元素丰度、材料可合成性等因素从70150种材料中选出11种氧化物材料作为光催化剂。

# 光催化材料理论-实验验证高通量计算

		Space group	Magnetism	H <sub>2</sub> production	DFT+U (eV)			Expt. (eV)			
					$\epsilon_g$	$eE_{CB}$	$eE_{VB}$	$\epsilon_g$	$eE_{FB}$	$eE_{CB}$	$eE_{VB}$
1	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	<i>Pbam</i>	N	⊗⊖	2.47	-0.79	1.68	2.94	0.09	-1.38	1.56
2	Ba <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	N	⊗⊗	2.05	-0.46	1.59	1.45	0.48	-0.25	1.21
3	NaInO <sub>2</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	N	⊙⊙	4.22	-1.76	2.46	3.85	0.48	-1.45	2.41
4	CaIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	N	⊙⊙	4.10	-1.58	2.52	3.88	-0.54	-2.48	1.40
5	SrIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	N	⊙⊙	3.93	-1.51	2.42	3.67	0.33	-1.51	2.17
6	BaIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	N	⊗⊙	3.09	-0.96	2.13	2.80	0.45	-0.96	1.84
7	PbTiO <sub>3</sub>	<i>P4mm</i>	N	⊙⊙	3.45	-0.46	3.00	3.3 <sup>a</sup>	0.5 <sup>b</sup>	-1.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>
8	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	Y	⊙⊙	3.60	-0.38	3.22	2.26	0.01	—	—
9	Na <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	<i>C2/c</i>	Y	⊙⊙	3.57	-0.93	2.64	0.77	0.23	—	—
10	BaCaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	<i>P<math>\bar{3}1m</math></i>	Y	⊗⊗	3.52	-0.87	2.65	2.04	-0.44	—	—
11	Ba <sub>3</sub> MnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P<math>\bar{3}m1</math></i>	Y	⊙⊙	3.04	-0.70	2.34	0.72	-0.42	—	—

<sup>a</sup> Ref. 58. <sup>b</sup> Ref. 59.

- Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>、NaInO<sub>2</sub>、CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、BaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PbTiO<sub>3</sub>  
(半导体带宽大、含有In (Pb) 等元素)
- ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (已有实验研究, 但性能很差, 尤其是可见光下性能)
- Na<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (带宽太小)
- BaCaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>、Ba<sub>3</sub>MnNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (成分复杂, 难以合成)

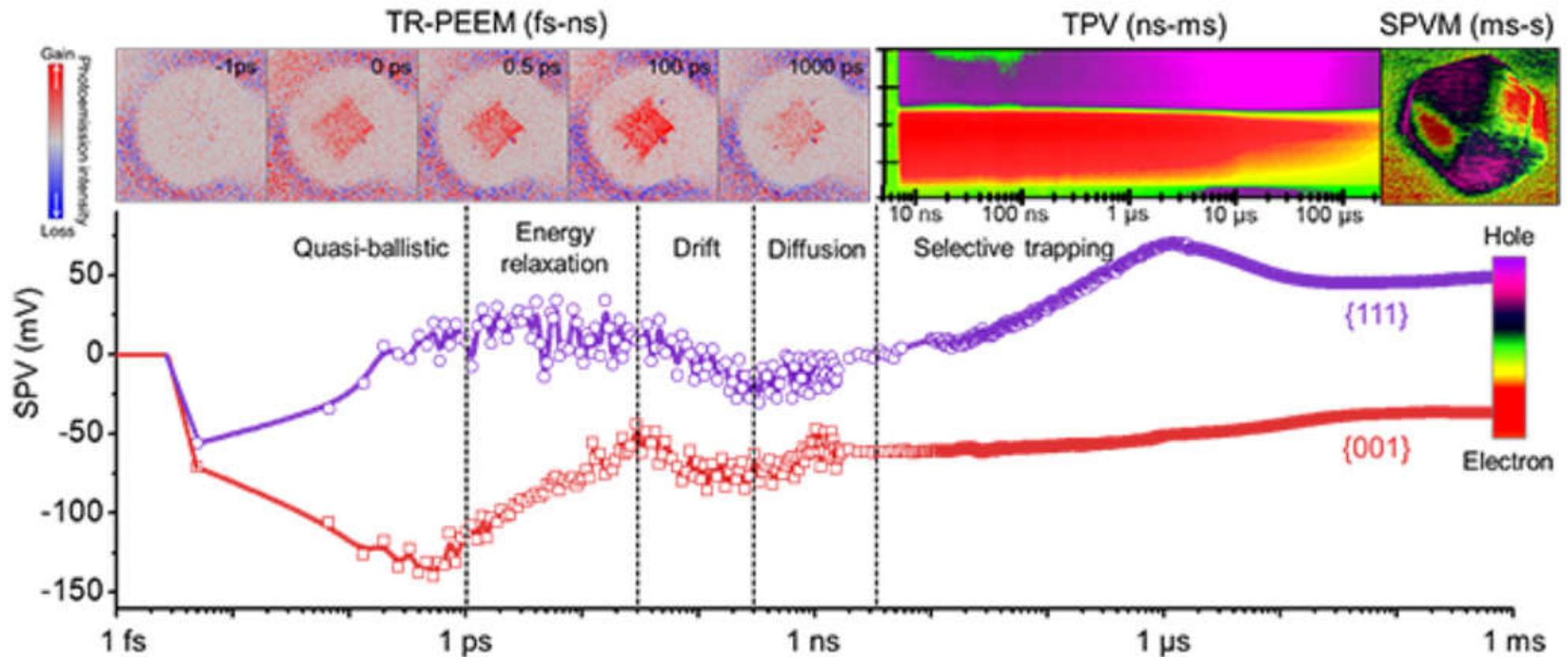
从实验的角度, 论文理论计算建议的材料在光催化制氢领域存在不同问题。

# 光催化材料理论-实验验证高通量计算

---

- Abhishek K. Singh\*, Chemical hardness-driven interpretable machine learning approach for rapid search of photocatalysts, *npj Computational Materials*, 2021, 197;
- Miguel A. L. Marques\* et al, A high-throughput study of oxynitride, oxyfluoride and nitrofluoride perovskites, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 8501–8513;
- Zhen Zhou\*, et al, Computational Screening of 2D Materials and Rational Design of Heterojunctions for Water Splitting Photocatalysts, *Small Methods*, 2018, 1700359;
- Keisuke Sawada, Takahito Nakajima\*, High-throughput screening of perovskite oxynitride and oxide materials for visiblelight photocatalysis, *APL Materials*, 2018, 6, 091102;
- Qimin Yan\*, John M\*, Jeffrey B. Neaton\* et al. Solar fuels photoanode materials discovery by integrating high-throughput theory and experiment, *PNAS*, 2017, 114, 3040-3043;
- Stefano Curtarolo\*, et al. The high-throughput highway to computational materials design, *Nature Materials*, 2013, 12, 191–201;
- Karsten W. Jacobsen, et al. New Cubic Perovskites for Single- and Two-Photon Water Splitting using the Computational Materials Repository, *Energy Environ. Sci.*, 2012,5, 9034-9043.

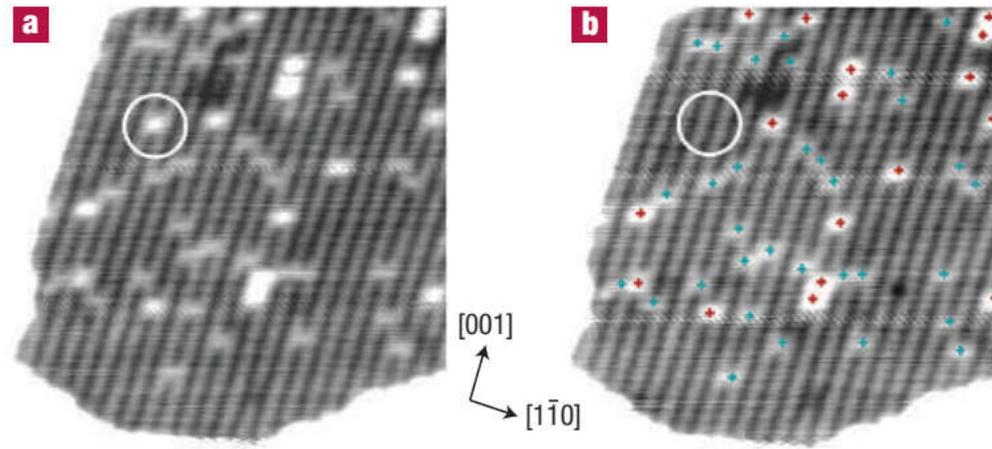
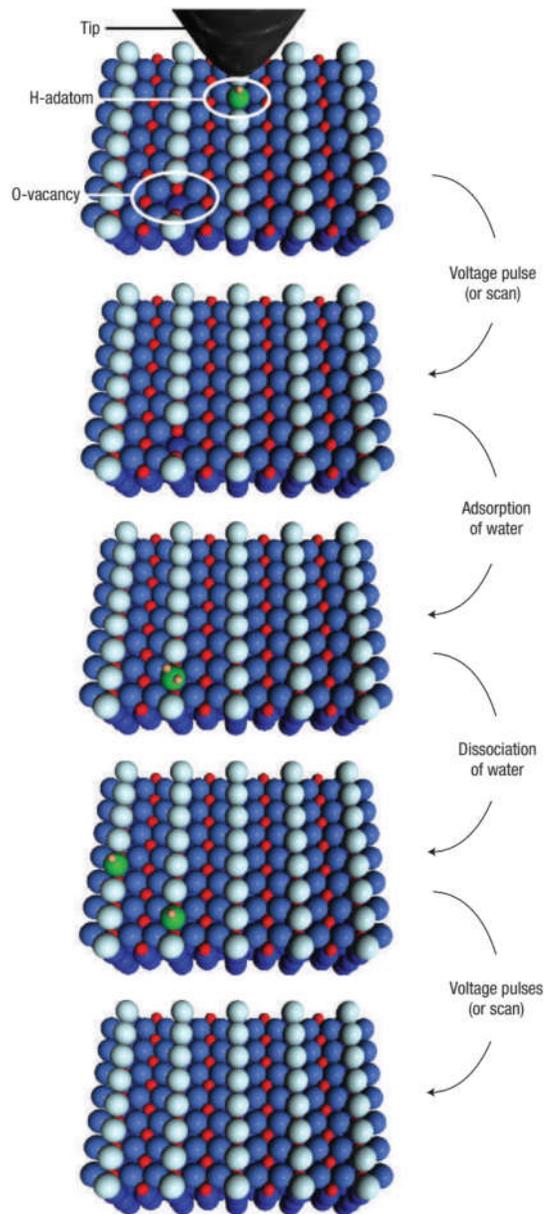
# 表征技术：空间、时间分辨光谱



- 采用多种可在时空尺度衔接的技术，对光催化剂纳米颗粒的光生电荷转移进行全时空探测；
- 采用**时间分辨光发射电子显微镜 (TR-PEEM)**，发现了光生电子在亚皮秒时间尺度就可以选择性的转移到特定晶面区域，电子在超快的时间尺度上可以从一个表面移动到另一个表面；
- 采用**瞬时光电压分析 (transient SPV spectroscopy)**，发现随着时间尺度从纳秒到微秒的发展，空穴逐渐出现在含有缺陷结构的晶面；
- 采用**表面光电压谱 (SPVM)**，研究毫秒到秒尺度时光催化剂纳米颗粒表面电荷分布情况。

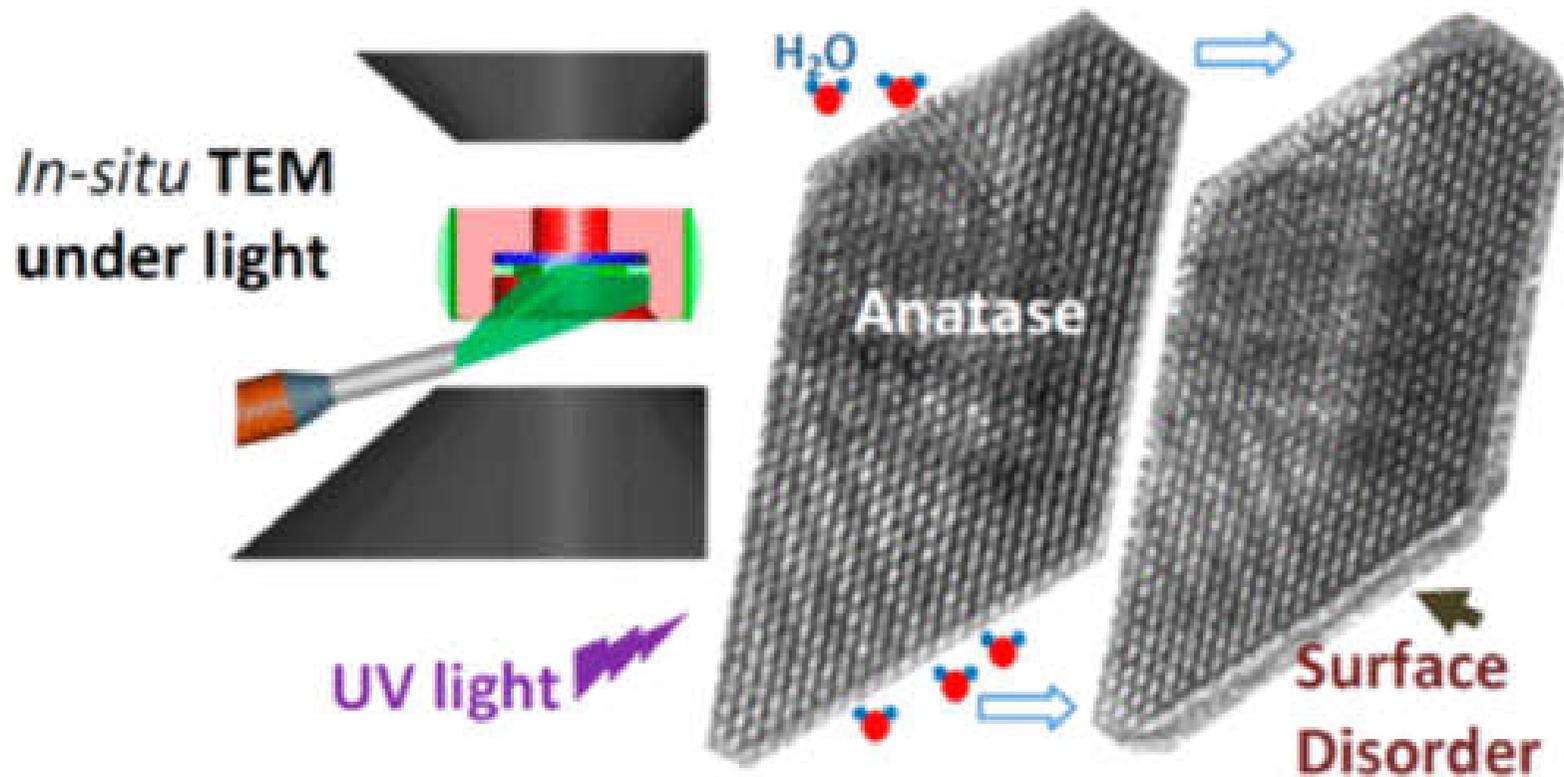
Fengtao Fan, Can Li, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 5111; *Nature Energy*, 2018, 3: 655-663; *Nature*, 2022, 610, 296-301.

# 原位技术：扫描隧道显微镜 (STM)



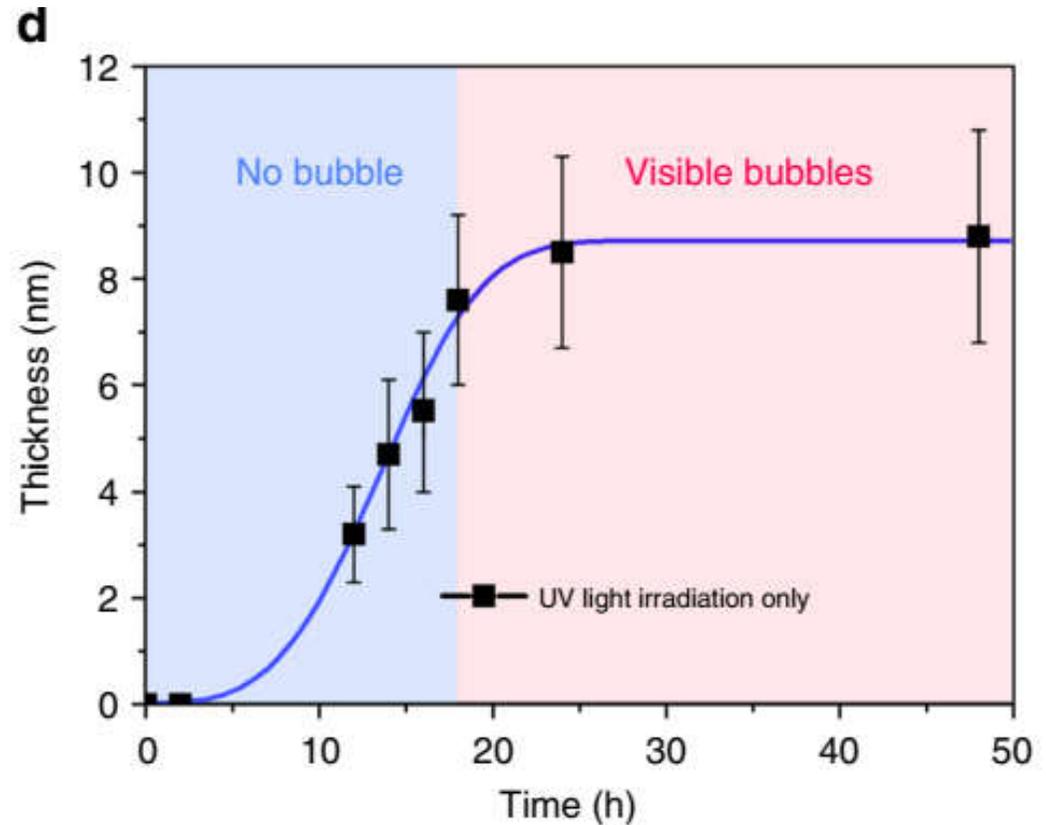
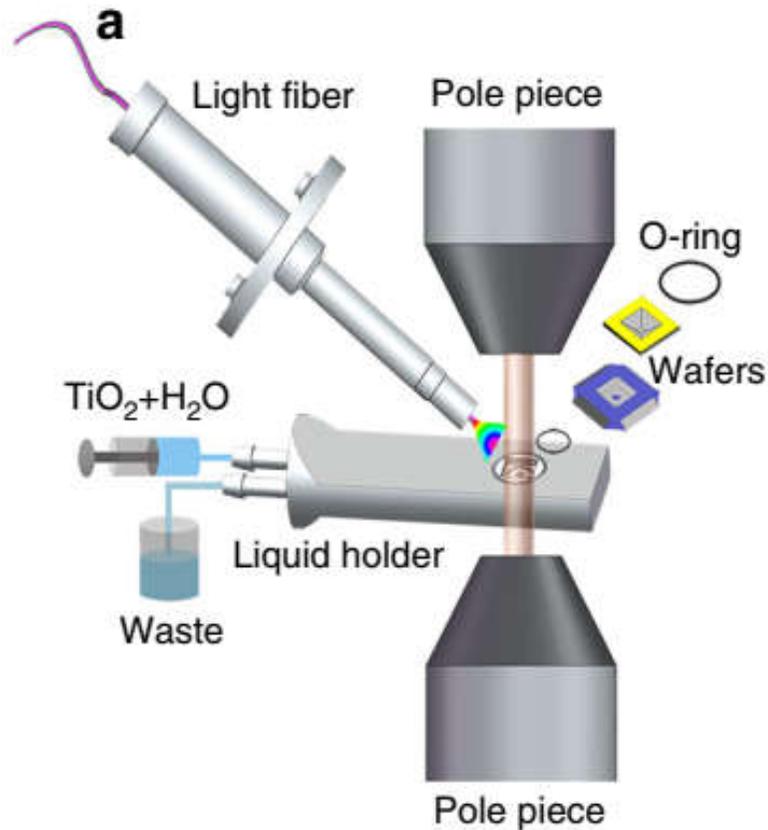
采用扫描隧道显微镜 (STM) 技术 观测水分子和模型氧化物金红石相  $\text{TiO}_2$  ( $110$ ) 面桥连的氧缺陷之间的反应, 发现水分子在单独的氧缺陷分解时, 氧缺陷会变成 OH 物种, 阐明了氧化物表面的缺陷对于反应的重要意义。

# 原位技术：环境透射显微镜（ETEM）



采用环境透射显微镜 (environmental transmission electron microscope, ETEM) 观测锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 在光照条件下的变化状况。发现在水汽存在条件下, TiO<sub>2</sub> 晶体表面经光照后会形成 1-2 层厚度的无定型层, 无定型层高度羟基化, Ti 的价态为 +3 价。无定型层在长时间光照下稳定, 其厚度不随时间的增加而变化。

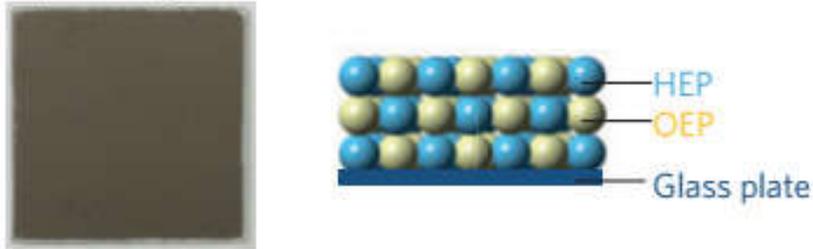
# 原位技术：液体环境透射显微镜（LETEM）



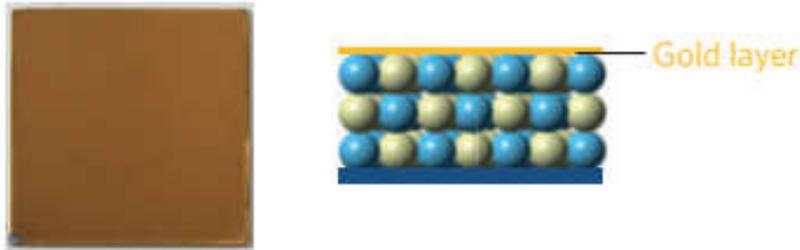
采用液体环境透射显微镜 (liquid environmental transmission electron microscope, ETEM) 原位观测锐钛矿  $\text{TiO}_2$  光催化产氢性反应。发现在产生氢气前  $\text{TiO}_2$  表面已经形成了羟基化的表面壳层，理论计算表明该壳层是光催化还原的质子向  $\text{TiO}_2$  亚表面扩散的结果。通过降低 H-H 键形成的活化能促进了光催化产氢反应。

# 器件开发：分解水光催化剂平板

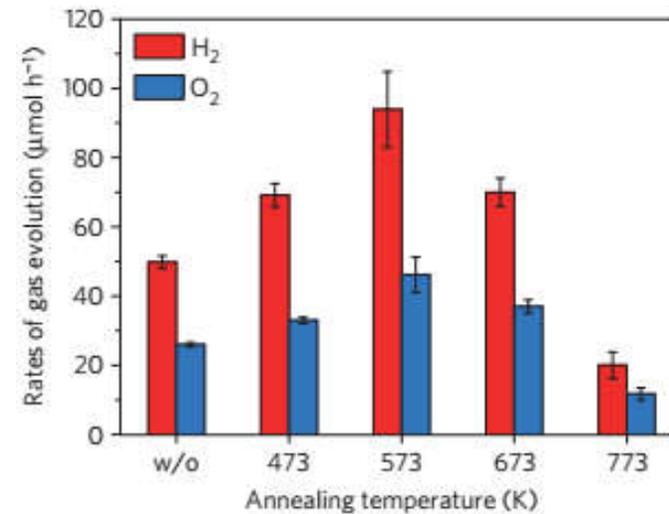
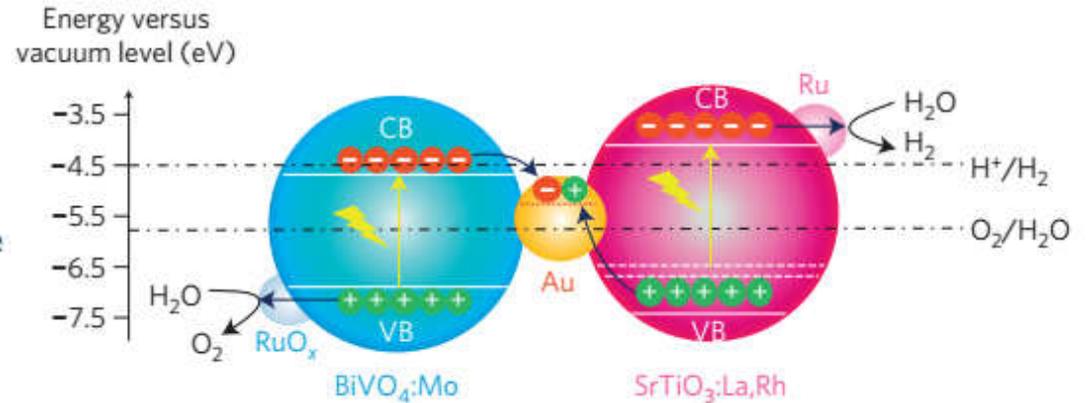
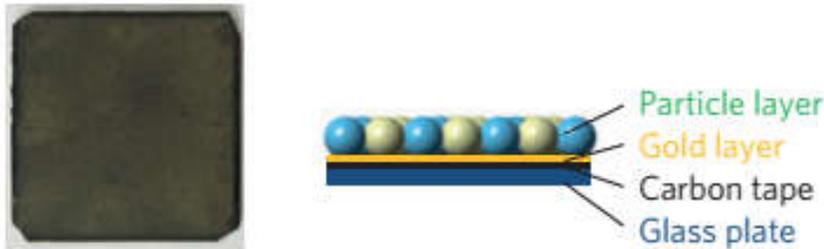
(I) Drop-casting of the mixture of OEP and HEP



(II) Deposition of gold layer

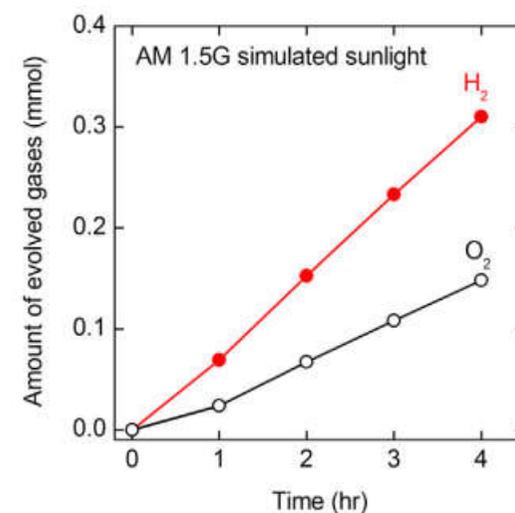
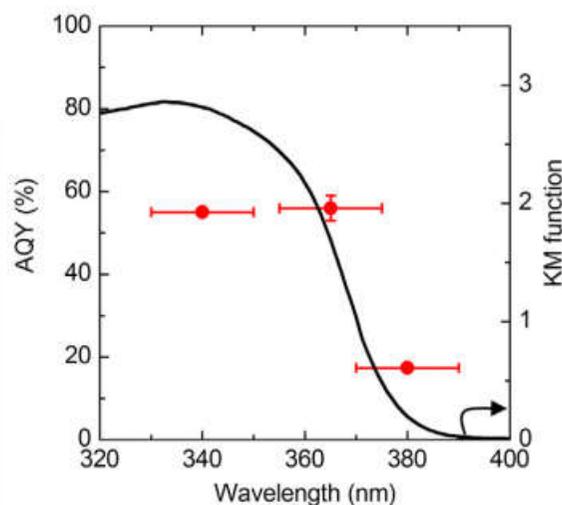
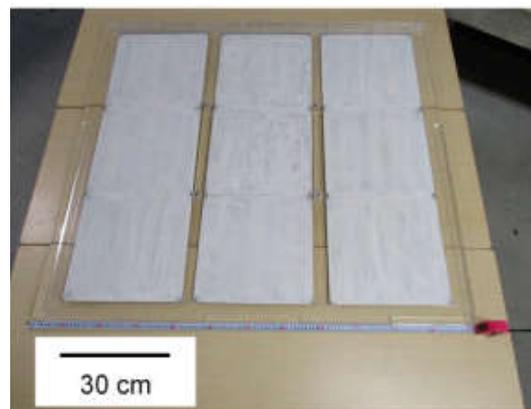
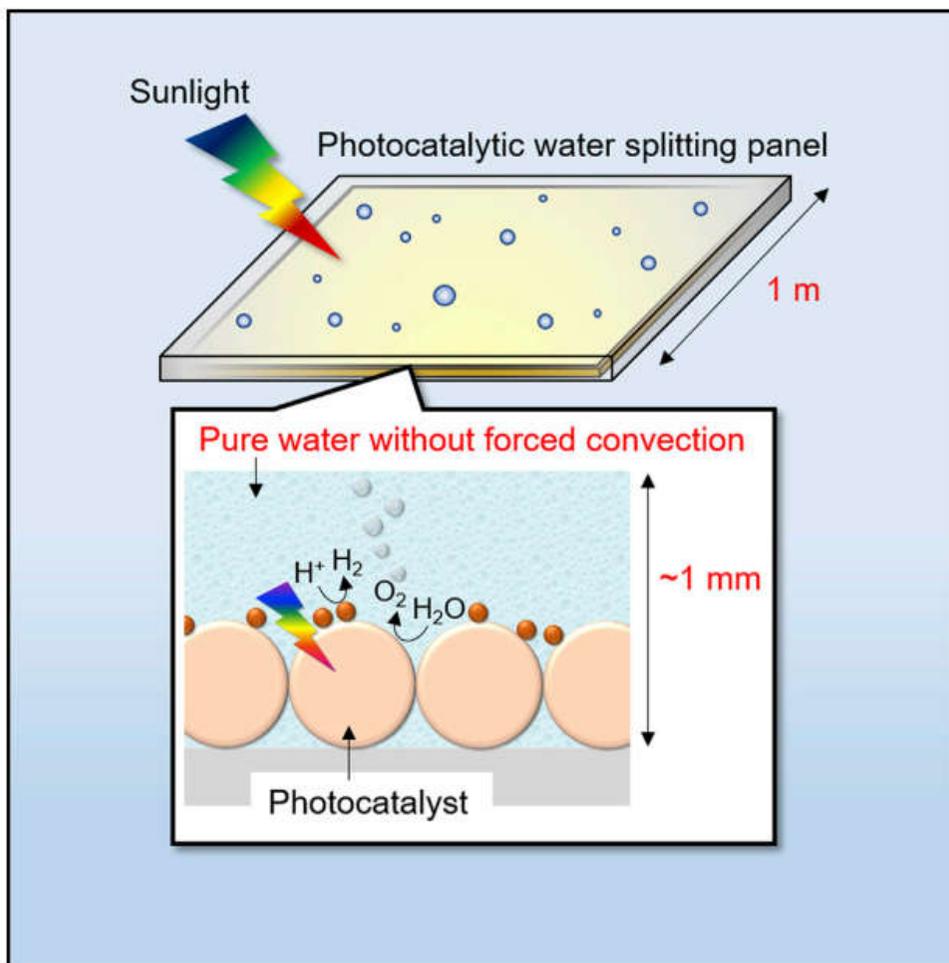


(III) Transfer of gold and particle layers



采用离子迁移法在Au膜组装SrTiO<sub>3</sub>:(La+Rh)-BiVO<sub>4</sub>:Mo的光催化剂平板，STH效率可达1.1%。

# 器件开发：分解水光催化剂平板



采用Drop-casting方法规模化构建1m<sup>2</sup>的Al:SrTiO<sub>3</sub>光催化剂平板，自然光照下的STH效率达到0.4%。

# 光催化领域一些代表性综述文献

---

- A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates ***Chem. Rev.*** 1995, 95, 735-758
- A. Kudo, Y. Miseki, ***Chem. Soc. Rev.*** 2009, 38, 253-278
- Xiaobo Chen, et al. ***Chem. Rev.*** 2010, 110, 6503–6570
- Ryu Abe, Junwang Tang, et al. ***Chem. Rev.*** 2018, 118, 5201–5241 (Z-scheme光催化)
- Mietek Jaroniec, et al. ***Chem. Soc. Rev.***, 2019, 48, 5184 (光催化表征)
- Qian Wang, Kazunari Domen ***Chem. Rev.*** 2020, 120, 919–985
- Chao Gao, Yujie Xiong , et al. ***Chem. Rev.*** 2020, 120, 21, 12175–12216 (单原子光催化)

.....

# 总结&展望

---

- 光催化研究取得长足进展，但效率是瓶颈；
- 光催化研究领域的一些结果值得商榷；
- 开发高性能、低成本光催化材料是光催化研究的核心；
- 建立对光催化研究有直接指导作用的创新基础理论；
- 开发接近真实反应条件下光催化材料的原位表征手段。

# 谢谢大家!

**Email: [xuzong@dlmu.edu.cn](mailto:xuzong@dlmu.edu.cn)**

**手机（微信）：13591743212**