

接近商业化效率的光催化全解水制氢

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21448.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

接近商业化效率的光催化全解水制氢。

北京时间2023年1月5日，美国密歇根大学的米泽田课题组在Nature期刊上发表了一篇题为Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting的新研究。

课题组通过高强度聚焦太阳光产生的红外热效应在InGaN/GaN表面的光催化全解水过程中不仅促进了正向的水分解反应，而且抑制了逆向的氢氧复合反应，该策略使InGaN纳米线表现出了超高的光催化全解水效率。

论文通讯作者是米泽田;第一作者是周鹏。

氢气作为一种新型的清洁能源，被广泛应用燃料电池和石化行业，然而目前的氢气主要通过水煤气转换反应获得，该过程不仅容易产生大量的碳排放，而且需要消耗大量的热能。而基于光催化的全解水制氢是一种对环境友好且可持续发展的技术，其仅消耗太阳光和水，不会产生任何的碳排放，因此该技术吸引了广泛的关注。然而目前的光催化全解水制氢技术由于其低的太阳能转换效率(solar to hydrogen, STH)限制了它的实际应用。

目前制约光催化水分解效率的因素主要包括以下四个方面：第一，光催化剂半导体的禁带宽度直接决定了其理论最大的STH，虽然 40% 的太阳光位于可见光谱(400-700

nm)中，理论上这可以在光催化全解水中贡献 24% 的

STH，然而目前报道的可见光响应型光催化剂的光响应范围通常仅限于 400-485

nm，因此其能量转换效率有限。除了紫外线和可见光，太阳光谱中的红外线含量高达 50%，然而红外光不能直接光激发光催化剂产生具有足够能量的电子和空穴来驱动水分解，这也限制了光催化全解水效率的最大化。此外，虽然理论最大的STH会随着禁带宽度的降低而增加，但是过小的禁带宽度容易导致半导体的带边电势无法满足水分解的氧化还原电位要求，因此需要一种可以有效利用全太阳光谱的策略来改善 STH。第二，在半导体光催化剂被光激发后，产生的生电子-空穴对容易发生复合，造成了有效光生电子-空穴对的数量降低，于是造成了光催化反应效率的下降;第三，当光生电子-

空穴对到达半导体光催化剂的表面后，其需要通过表面催化过程与水反应生成氢气和氧气($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)，然而该表面催化反应的高势垒极大地降低了氢气和氧气的形成速度;第四，产生的氢气和氧气容易在光催化剂表面发生复合反应($2\text{H}_2\text{O} \leftarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)，进而重新生成水，该过程也极大地降低了光催化水分解的效率。

近日，米泽田课题组通过分子束外延生长技术在商业硅片上制备了具有高结晶度和宽可见光响应范围(<632 nm)的InGaN/GaN 纳米线光催化剂，在高强度聚焦太阳光(3800 mW cm⁻²)的照射下，

该纳米线的水分解效率显示出了明显的温度依赖特性，在最佳的反应温度(70 °C)下观察到了9.2%的STH效率，接近商业化要求的效率(10%)，并且可以维持74小时。最佳的反应温度(70 °C)可以直接通过高强度聚焦太阳光的红外热效应产生，无需额外的能量供应。

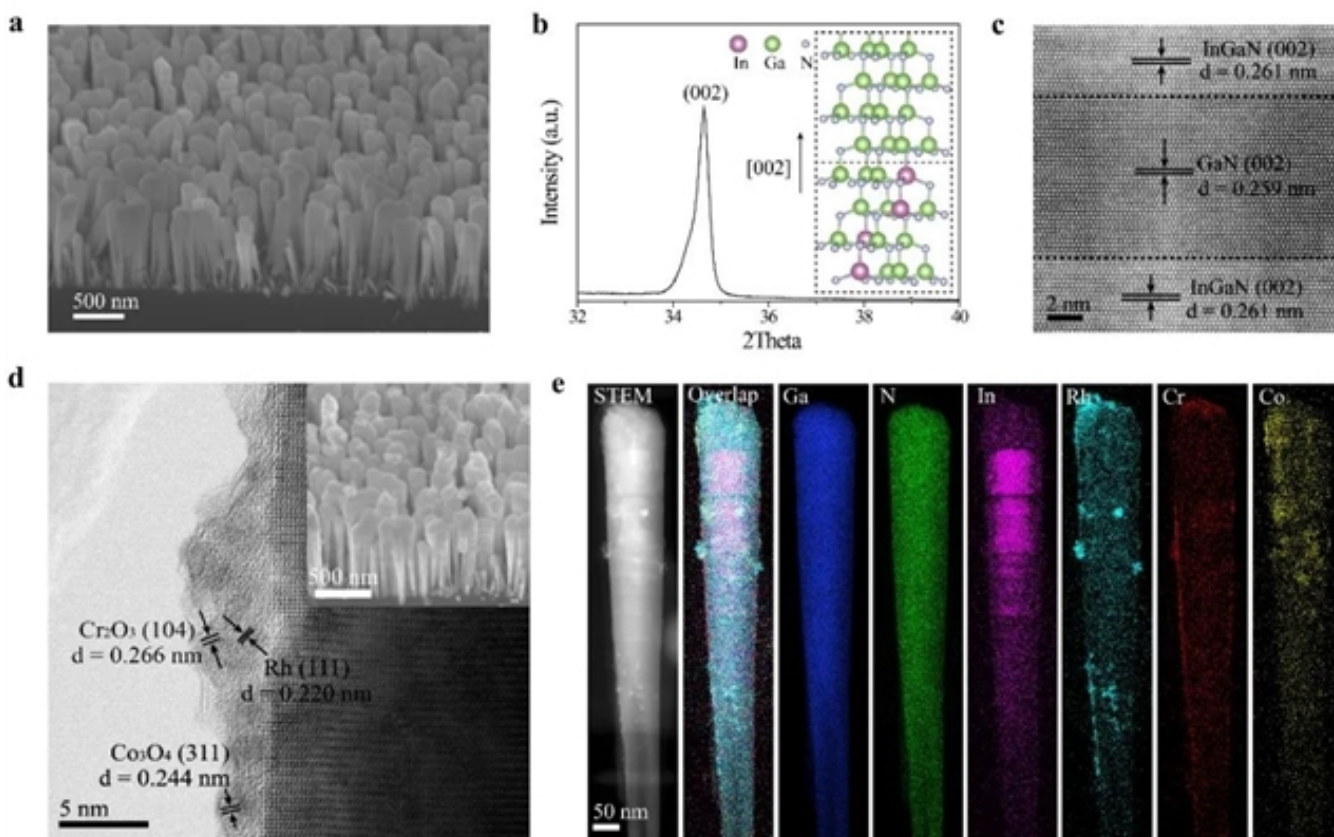


图1：结构表征。(a) InGaN/GaN 纳米线的 FESEM 图像。(b) InGaN/GaN 纳米线的 XRD 图。(c) InGaN/GaN 异质结构的 STEM 图像。(d) Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGaN/GaN 纳米线的 HRTEM。插图：Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGaN/GaN 纳米线的 FESEM。(e) Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGaN/GaN 纳米线的 STEM 和元素分布图。

机理研究发现，随着光催化全解水反应的进行，水分解产生的氢气和氧气达到一定浓度后会保持不变，这是由于氢气和氧气的生成反应和复合反应在该时间点达到了平衡。进一步的暗反应测试发现氢气和氧气的含量逐渐以化学计量比2:1减小并趋近于平衡态，这证实了氢氧复合反应的存在，该反应被考虑是制约光催化全解水达到最大STH效率的主要因素之一。然而不同温度下的氢氧复合反应测试发现，氢气和氧气的平衡浓度对温度显示出了很强的依赖性，特别是在70 °C下显示出了最高的氢氧平衡浓度，说明了该温度条件对氢氧复合具有最佳的抑制作用。此外DFT模拟证实了Rh是氢氧复合反应的主要活性中心，且表明该反应为放热反应，因此在热力学上适当增加温度可以抑制Rh位点上氢氧复合反应的进行。但当反应温度超过80 °C时，氢氧复合趋势增高，这是由于温度的进一步升高导致了氢和氧的扩散系数提高，加速了水中的传质，而这种传质在氢氧复合中占主导地位，因此适当提高温度可以抑制光催化全解水反应中氢气和氧气复合，且最佳反应温度为70 °C。

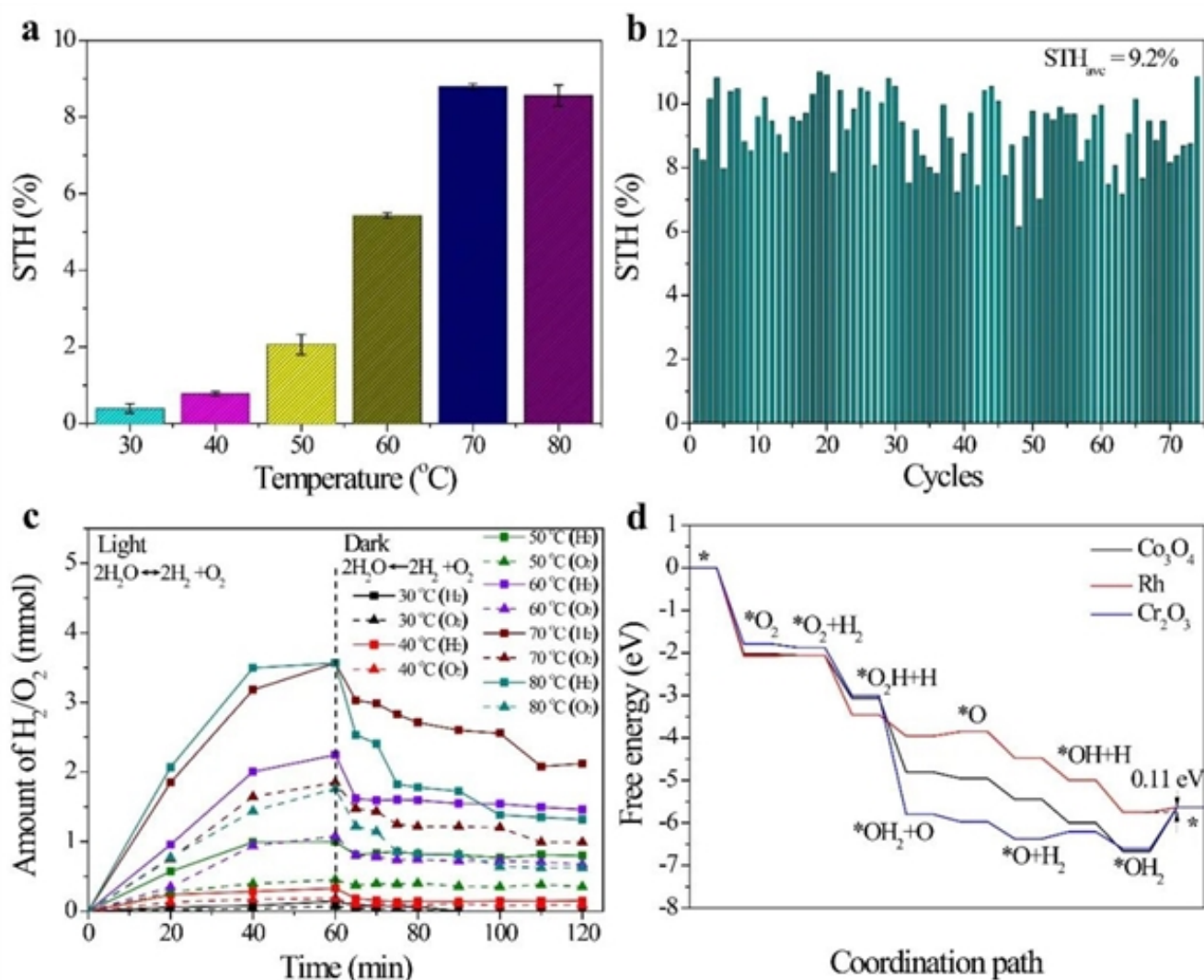


图2：性能评价与机制分析。(a) Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGa_{0.5}N/GaN 纳米线的STH效率对温度的依赖性。(b) Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGa_{0.5}N/GaN 纳米线在 3800 mW cm⁻²高强度聚焦太阳光下的稳定性测试。每个周期：1小时。(c) 温度依赖的氢氧复合反应。(d) 氢氧复合反应在助催化剂 Co₃O₄、Rh和 Cr₂O₃上的自由能变化曲线。

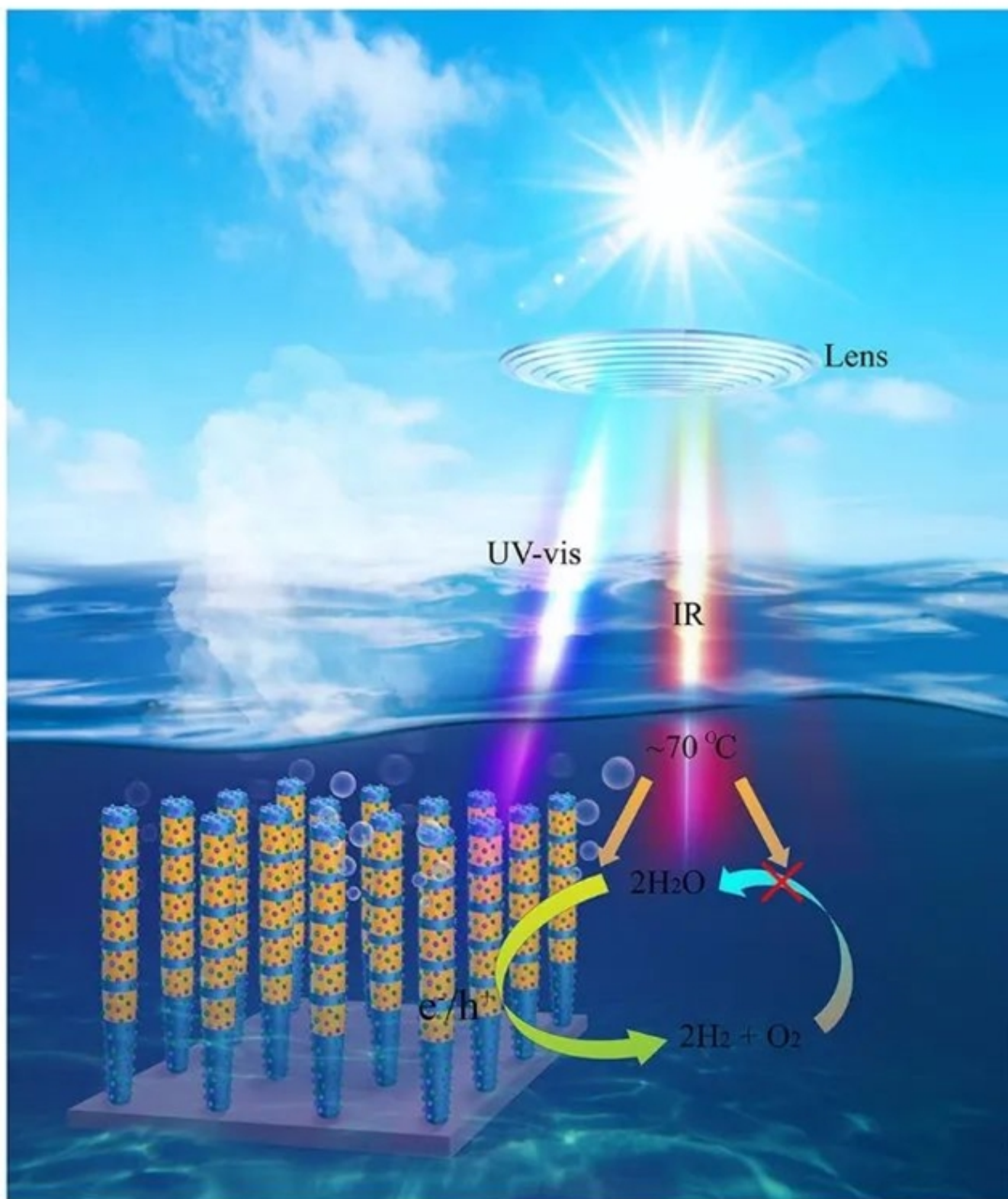


图3：光催化全解水的温度依赖机制。

为了证实该技术的广泛可实用性和可行性，自来水和模拟海水被用作水源进行了光催化全解水测试，结果发现InGaN/GaN 纳米线仍旧具有较高的STH效率(~ 7%)。此外，更高的光强(~ 16,070

mW cm⁻²)被用在了搭建的大型户外反应系统中，高的光强可以极大降低单位自然光照面积下光催化剂材料的成本。测试结果发现，在4 cm × 4 cm商业硅片上的InGaN/GaN 纳米线不仅可以在高光强和高温条件下稳定地存在，而且展示出了6.2%的自然光到氢气的能量转换效率，这是据我们所知迄今为止同类自然光光催化全解水反应体系最高的效率，同时也为光催化全解水装置的工业化应用提供了可能性。

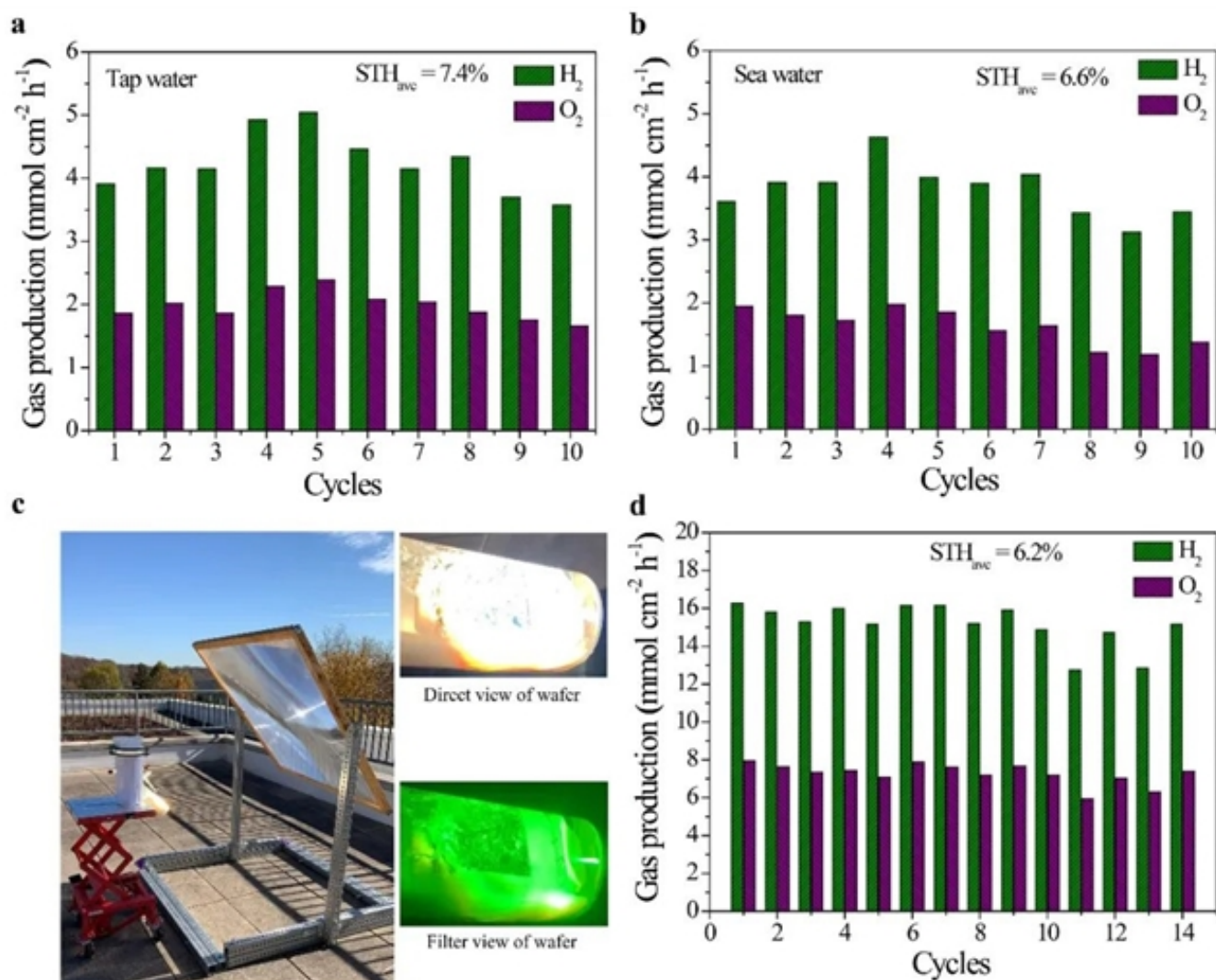


图4：实际和大规模应用。Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGaN/GaN 纳米线在 (a)自来水和 (b) 模拟海水中的STH效率。(c)室外光催化全解水系统的图像和 (d) Rh/Cr₂O₃/Co₃O₄-InGaN/GaN 纳米线在户外高强度聚焦自然光(~ 16,070 mW cm⁻²)下的STH效率。每个周期：10 分钟。

(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05399-1>

作者：米泽田等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发