

基于法拉第结实现高效光催化暗反应制氢

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22584.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！

基于法拉第结实现高效光催化暗反应制氢。2023年3月29日，东南大学孙正明/阮秋实团队与中石化北京化工研究院姜超然副研究员合作在Chem期刊上发表了一篇题为Stored photoelectrons in a faradaic junction for decoupled solar hydrogen production in the dark的研究成果。

自然光合作用中的暗反应过程可以将光生电荷存储后在黑暗条件下使用，是一种解耦的太阳能利用策略。这项研究利用法拉第结模拟自然光合作用中暗反应过程，实现了光催化反应在间歇性阳光下的持续高效产氢。

论文通讯作者是阮秋实、姜超然、孙正明;第一作者是阮秋实、奚许峰。

法拉第结是一种具有电容特性的异质结，由南京大学罗文俊教授首次提出(iScience 23, 100949, 2020;Chem. Sci. 11, 6297, 2020)。不同于常规的p-n结、z型异质结、II型异质结，当光生电荷穿过法拉第结界面时电荷会以氧化还原反应的方式被储存。由于此电化学充电过程几乎不损失能量，使得存储的电子/空穴具有与最初激发状态近似的氧化还原能力。此外，法拉第结具有光电压记忆效应的特性，即关光后的暗态输出电压能记录光电压。被应用于光电催化、太阳电池以及光电储能等领域(Nat. Commun. 12, 6363, 2021;Nat. Commun.13, 2544, 2022;Natl. Sci. Rev. DOI: 10.1093/nsr/nwac249, 2022)。

基于法拉第结概念，作者设计了一种新型钛氧化物(TiO_x)与氮化碳(CN)形成的法拉第结。首次发现TiO_x/CN法拉第结不仅可以提高光照下甲醇重整产氢的产量，还能在光照停止后的30分钟内进行质子还原释放氢气，其暗态产氢量高达2.4 mmol/g(图1)。在以6分钟为周期持续一小时的光暗交替环境下，其产氢量高出持续光照30分钟的16%。这意味着TiO_x/CN法拉第结可以将多余的光生电子存储用来提高光催化反应效率，并为太阳光与光催化反应的解耦提供了有效途径。

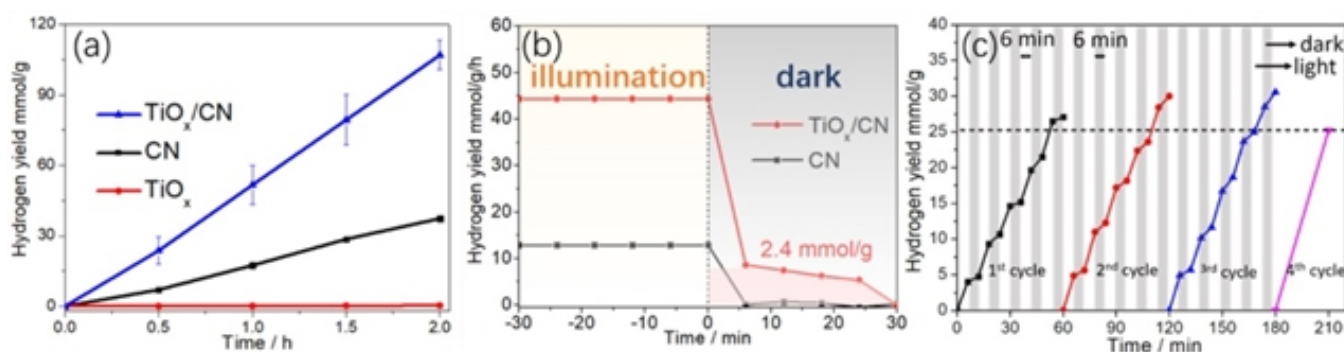


图1：TiO_x/CN法拉第结的光/暗反应产氢性能

结合原位XPS、ESR、UV-Vis等表征手段，作者证明了光照条件下光生电子由CN流向TiO_x，同时Ti⁴⁺被还原为Ti³⁺，从而证明了光生电子在法拉第结中的存储，并采用光电化学的方法证实了法拉第结中光生电子的等能传输过程。加入氘代甲醇发现，光照下氘元素可以深入TiO_x/CN法拉第结内部，确定了TiO_xH是光生电子存储的中间产物。进一步理论计算描述了TiO_x/CN法拉第结中光生电子存储与释放过程，结果表明TiO₂H的形成使存储的电子具有高于TiO₂导带的能量，为光生电子的等能传输提供了依据，存储的电子对甲醇呈现惰性，意味着甲醇不会自发地消耗这些电子，因为使得暗态产氢变得可行。

综上所述，结合实验与理论计算结果，作者提出了TiO_x/CN法拉第结暗态产氢机理(图2)。即光照下光生电子通过等能传输过程以TiO_xH的方式存储在TiO_x/CN法拉第结界面，期间Ti⁴⁺被还原为Ti³⁺。暗态下，电子通过可逆反应释放，与质子结合产生氢气。值得一提的是该法拉第结中存储的电子暴露在O₂等电子牺牲剂环境中会失活，因而延长电子的存储时间是该团队下一步研究的重点。

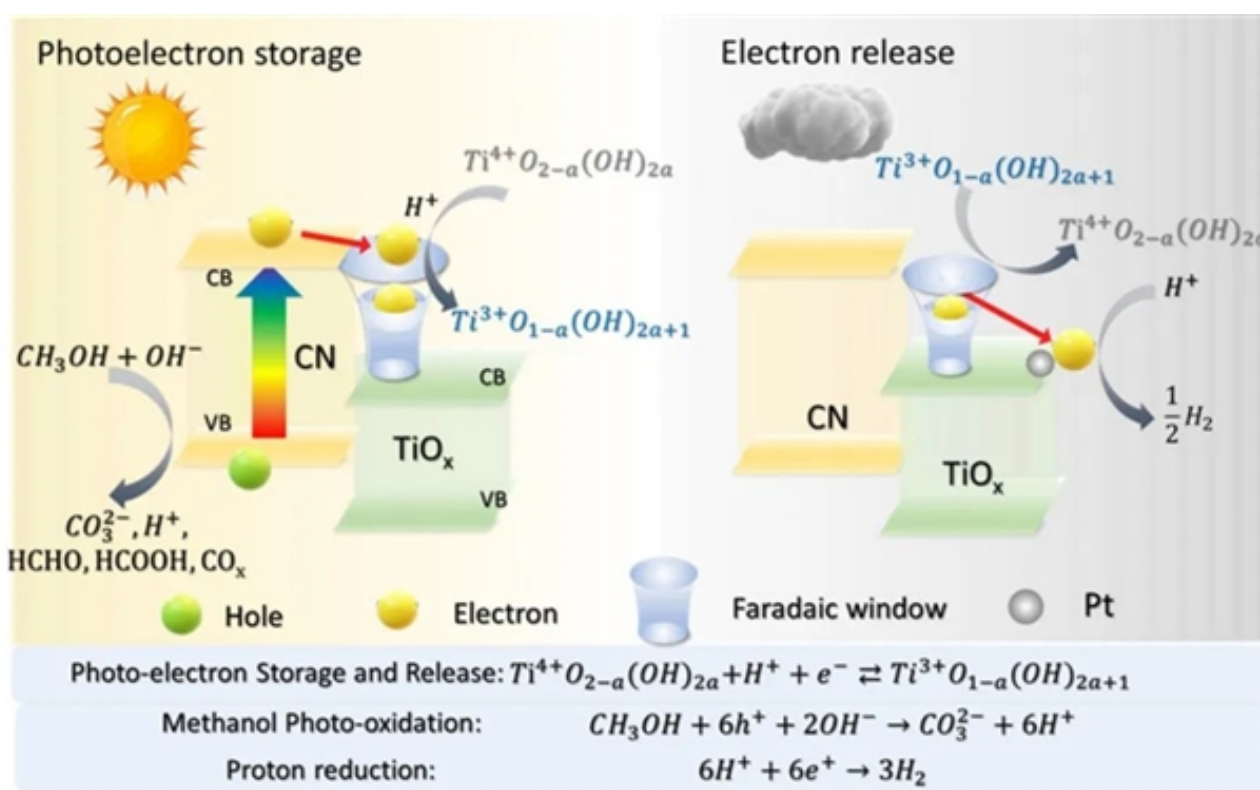


图2：法拉第结暗态产氢机理示意图

该研究成果加深了对复合界面中光生电子储存与释放机制的认识与理解，为开发高效可控的光催化暗反应制氢技术，解决间歇性阳光下光催化持续产氢的难题提供了实验基础与理论依据。该策略可以拓展至光催化二氧化碳还原、固氮、甲烷转化等领域。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.03.001>

作者：阮秋实等 来源：《化学》

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](http://www.iikx.com)转发