



国际电气工程先进技术译丛



CRC Press
Taylor & Francis Group

光电化学太阳能转换系统： 分子与电子层面

**Photoelectrochemical Solar Conversion Systems:
Molecular and Electronic Aspects**

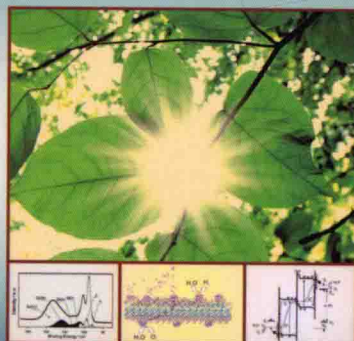
[德] 安德烈斯 G. 穆尼奥斯 (Andrés G. Muñoz) 著

孙玉绣 高彦静 张国刚 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

**Photoelectrochemical
Solar Conversion Systems**
Molecular and Electronic Aspects



CRC Press
Taylor & Francis Group

Andrés G. Muñoz

国际电气工程先进技术译丛

光电化学太阳能转换 系统：分子与电子层面

[德] 安德烈斯 G. 穆尼奥斯 (Andrés G. Muñoz) 著
孙玉绣 高彦静 张国刚 等译



机械工业出版社

Photoelectrochemical Solar Conversion Systems: Molecular and Electronic Aspects/by
Andrés G. Muñoz/ISBN: 978-1-4398-6925-3.

Copyright © 2013 by CRC Press.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part
of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved; 本书原版由 Taylor & Francis 出版
集团旗下, CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。版权所有, 侵权必究。

China Machine Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese
(Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout
Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any
means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission
of the publisher. 本书中文简体翻译版授权由机械工业出版社独家出版并限在中国大
陆地区销售。未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unau-
thorized and illegal. 本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签, 无标签者不得
销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01-2013-6377 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

光电化学太阳能转换系统: 分子与电子层面/ (德) 安德烈斯 G. 穆尼奥斯 (Andrés
G. Muñoz) 著; 孙玉绣等译. —北京: 机械工业出版社, 2016. 11
(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Photoelectrochemical Solar Conversion Systems: Molecular and Electronic As-
pects

ISBN 978-7-111-55042-6

I. ①光… II. ①安…②孙… III. ①太阳能电池 IV. ①TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 239211 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 顾 谦 责任编辑: 顾 谦

责任校对: 张 征 封面设计: 马精明

责任印制: 常天培

北京机工印刷厂印刷 (三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2016 年 11 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 18.5 印张 · 355 千字

0 001—2 600 册

标准书号: ISBN 978-7-111-55042-6

定价: 79.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066 机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294 机工微博: weibo.com/cmp1952

010-88379203 金书网: www.golden-book.com

封面防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

在化石燃料日趋减少的情况下，太阳能作为一种新兴的可再生能源，已成为人类使用能源的重要组成部分，并不断得到发展，然而电池的光电转换效率仍然是制约电池发展的一个主要因素。为了达到调控和提高太阳电池效率，使其完全替代传统的能源，对光电转换基本原理、界面效应、模型系统构建等进行研究是十分必要的。本书涉及太阳光转化为化学产品的分子和电子变化过程新见解，从历史概述和最近的一项关于半导体电化学和光学技术发展的调查着手，对转换电池科学做了全面的介绍，回顾当前的问题和潜在的方向，并涵盖范围广泛的从有机到无机电池材料。

本书可供高等院校的本科生、研究生，以及从事太阳电池研究、生产和应用的科研技术人员参考。本书理论性较强，也可作为光电材料专业的研究人员的专业书籍。

译者序

为了缓解当今日益加重的能源危机与环境污染,开发和利用可再生能源和环境友好能源是当今国际一大研究热点。太阳能转换成电能或化学能、风能和地热能技术,成为了非常有前景燃料基的不可再生资源的替代。太阳电池尤其受到人们的关注,然而电池的光电转换效率仍然是制约电池发展的一个主要因素。为了达到调控和提高太阳电池效率,使其完全替代传统的能源,对光电转换基本原理、界面效应、模型系统构建等研究是十分必要的。

本书的目的是向读者介绍关于光电化学系统使光转化成电或者化学能的基本知识。着重于无机肖特基型电解质-金属-半导体之间的关系。这个系统包括半导体的光吸收器,通过界面被动层的激进电解液穿过光产电子的传输从光吸收剂到电化学反应位置。保护潜在衬底不被电解液化学反应破坏的界面层,不仅使得界面具有良好的电子质量(复合中心的密度降低),同时也保证了高的电导率。高效的转换吸收形成的吸收器-钝化膜-金属-电解质层引入了物理、化学和电化学台阶,这些引入的台阶被称作表面调节台阶。阳极氧化物形成和金属电沉积属于这些过程。

我们期望本书的出版对国内相关领域的发展有所帮助。如果能做到这一点,我们将非常欣慰和鼓舞。

本书的翻译人员有天津师范大学的孙玉绣(第1、2章)、北京化工大学的高彦静(第3章)和河北科技大学的张国刚(第4~6章),其他参译的译者为张敬波、冯雪、王志哲、秦茜、王鑫、白彦、张健、郭瑞梅、杨帆、盛术楠、陈亚、王彬、吕修亮、张欣和赵博文,全书由孙玉绣统稿。感谢国家自然科学基金青年基金项目(No. 21403155)的支持,此外,机械工业出版社顾谦老师为本书的翻译、编辑、加工、出版付出了辛勤的劳动,在此深表谢意。由于时间仓促以及我们的知识面有限,译文中肯定有疏漏或欠妥之处,诚冀读者批评指正。

译者

原 书 序

最近 10 年里,随着人们对全球气候变化和温室气体释放的惊人增长^[1]的认识,重新燃起人们对可再生能源和环境友好型能源的兴趣,尤其是在工业化国家。新的无释放技术的出现使得二氧化碳水平的惊人增长减缓,然而却带来了频繁的世界大灾难。近期,日本核事故已经迫使很多国家的政府重新检查他们的能源计划,加速了人们对核能的否定。原子能被描述为清洁能源,然而尽管核工厂的安全方面已经取得了非常大的进展,但是这个消息使得核能具有了相当大的负面形象。太阳能转换成电能或化学能,以及风能和地热能技术,成为了非常有前景燃料基的不可再生资源的替代,这些不可再生能源主要是煤和核能。在太阳能的解决方案中,能源存储的上升作为一种互补的课题将被解决电能的存储需要高密度电池,这些限制了太阳能系统在家庭和汽车上的使用。便携式太阳能转化燃料得到了越来越多的关注。从这个意义上来说,在电解剂中水裂解氢将取代化石燃料变革。这个可以叫作清洁能源循环:水-能量-水。考虑到过去十年,在氢的安全高压瓶、燃料电池、汽车内燃机方面取得的巨大成就,氢的储存和燃烧看起来不是发展清洁循环的阻碍。另外一方面,最近,电解二氧化碳可以作为生产便携式燃料的一种方法,受到了广泛的关注。电力发电或者光伏太阳能电池技术的发展与在 1954~1973 年航空航天领域取得的进步紧密相连。1954 年,基于硅技术的第一代可靠的转换效率 6% 的太阳能电池应用于美国先锋 (Vanguard) 卫星 I^[2]。硅作为太阳能电池构造使用最多的材料,不是偶然的。这被认为是长期经验、结构的很好理解以及材料的电子特性来自于电子设备的工业应用和研究,这些保证了良好的电子质量的吸收剂材料的持续提供。基于此,包含一个 n^+p 结的硅基太阳能电池被认为是第一代电池。尽管同时发展了其他的轻的吸收剂材料,比如 GaAs、 CuInSe_2 、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ 和 InP,提供了一个有机化合物和聚合物的更广泛的调色板,今天,硅仍然胜过其他材料,应用于设计大型光谱转换装置。

尽管硅是地壳含量最丰富的元素之一,丰度是 27.7%^[3],但硅的提取需要花费大量的能量,需要总费用的 60% 来制造具有需要电子质量的晶片。这实际上是阻止太阳能电池发展的不如传统能源技术的关键问题。另一方面,这种批评已经是选择太阳能转换技术提升。然而这个形式逆转从 20 世纪 90 年代开始,由于像近 10 年报道的一样,上述的 8~10 年的分摊时间能够持续减少 1~4 年的周期^[4]。20 年前,生产高质量的硅晶片具有很高的能源成本,这促使了像三元黄铜^[5,6]、有机层和尤其有机燃料激活的半导体氧化物^[7-10]这样的新型光吸收材料的同步发展。由于像 CuInS_2 、 CuInSe_2 或者 InP 这些材料的高光吸收能力,这些材料的薄膜应用显然是非常有利的。事实上,太阳能电池转化效率达到 19.9%

的包括多晶异质结构的 $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 和 CdS ^[11]。与这一成就相比, 低的转化效率的太阳能电池已经在有机半导体的基础上达到了, 尽管具有低的制造成本。这限制了它在低功耗设备上的应用, 比如电子器件、热夹克 (thermal jackets) 等。通过无机氧化物半导体浸透有机染料结合碳或者铂电极对通过氧化还原反应, 燃料敏化电池概念的实现已经能够以光电化学电池从技术上完成。这种电池的转换效率高达 10.4%^[12]。目前, 大量研究报告是关于这种装置的, 有很多努力提升它的转换效率。有效的改进需要燃料的光谱吸收区蔓延覆盖整个太阳能谱。重组过程的抑制, 比如分子轨道能量水平的改变 (即逆马库斯过程^[13]), 有机分子在半导体上更好的锚定以确保支持光生激子的有效转变。跟涂料系统一块发展, 数不清的电池概念以纳维系统为基提出来了, 在很大程度上延伸了可用调色板。为了发展这些系统, 通过量子尺寸效应改变半导体带结构影响一端和表面产生等离子加强光吸收改变另一端是主要现象激励动机。另外, 以自然光合作用的很好理解为基础, 很多科学家以一种有发展前景的模式合成人工光合酶模拟自然机制。

本书的目的是向读者介绍关于光电化学系统使光转化成电或者化学能的基本知识。着重于无机肖特基型电解质-金属-半导体之间的关系。这个系统包括半导体的光吸收器, 通过界面被动层的激进电解液穿过光产电子的传输从光吸收剂到电化学反应位置。保护潜在衬底不被电解液化学反应破坏的界面层, 不仅使得界面具有良好的电子质量 (复合中心的密度降低), 同时也保证了高的电导率。高效的转换吸收的形成吸收器-钝化膜-金属-电解质层引入了物理、化学和电化学台阶, 这些引入的台阶被称作表面调节台阶。阳极氧化物形成和金属电沉积属于这些过程。

第1章介绍了光转换成化学能的通用概念和不同实际转换概念的全面概述。第2章和第3章介绍了电化学方法的构建和表征在纳米尺度上的电解质-金属-氧化物-半导体 (EMOS) 接触, 也就是所谓的纳发射器概念, 包括催化金属簇的电化学形成和阳极钝化层的形成。第4章讨论了电催化的作用原理, 着重强调了析氢反应和二氧化碳电化学反应, 对金属-电解质界面电子转移反应和它们与表面电子关系的经典量子机械理论进行了重要修订。第5章使用现代电化学、表面和光谱法表征了 $\text{Si}-\text{SiO}_x$ -金属-电解质模型系统的物理化学特性。第6章补充讨论了通过光学效果提高了转换效率, 如通过光学活性金属纳维排列产生的表面等离子或纳米结构吸收层构建的表面吸收增强。

最后, 我要感谢 Hans-Joachim Lewerenz 教授和 Dieter Schmei er 教授给予的宝贵支持和富有成效的科学讨论, 我特别要感谢我的妻子 Ina, 她在我写书的过程中给予了无穷耐心和精神支持!

作者简介

Andrés G. Muñoz 博士是一名致力于研究金属和半导体应用基础电化学重要问题的资深科学家，他首先在阿根廷戴尔苏尔大学电化学腐蚀学院从事电化学科学研究，获得材料科学博士学位后，他在德国海因里希-海涅杜塞尔多夫大学电化学学院尤利希研究中心的优秀科学家团队工作，并成为杰出的亚历山大冯洪堡奖学金获得者。在柏林亥姆霍兹中心太阳能燃料和能源存储材料学院工作期间，他将表面科学与自己的电化学知识背景相结合，解决了无机半导体基太阳能转换系统中界面光电化学过程的基本问题。目前，他在全球安全研究公司的研究活动集中在与核能、地热和可再生能源相关的电解质动力学方面的电分析方法应用开发。他也继续在科特布斯勃兰登堡理工大学任教。

目 录

译者序

原书序

作者简介

第 1 章 光致能量转换理论与系统 1

1.1 光致燃料电池产生的基本概况 1

1.2 能量转换系统的发展 9

1.3 先进的太阳光能量转换概念 18

1.4 无机概念 23

1.5 能量和电子转移过程 28

参考文献 37

第 2 章 以半导体 - 氧化物 - 金属为电解质接触的纳米系统 45

2.1 电化学相形成基本法则 45

2.2 实验技术和实验设计 53

2.3 选择系统的电沉积 59

2.3.1 电镀金属铜 59

2.3.2 在硅上电沉积钴 62

2.3.3 在硅表面贵金属的电结晶 70

2.3.4 氧化铈上电沉积 75

2.4 阳极氧化生长: 机制、方法和性能 81

参考文献 115

第 3 章 纳米维度电解液 - 金属 - 氧化物 - 半导体接触物理性质 125

3.1 纳米维度肖特基接触的电子转移 125

3.2 复杂系统分析: EMOS 界面 133

参考文献 155

第 4 章 纳米尺寸的 EMOS 接触电催化 159

4.1 金属 - 电解质界面的基础知识 159

4.2 金属 - 电解质界面的电子转移: 源自 Butler - Volmer 的量子力学概念 171

4.3 特定体系的反应机制: 氢的产生和二氧化碳的减少 175

4.4 开发新的电化学催化剂: 未来的发展方向 198

参考文献 203

VIII 光电化学太阳能转换系统：分子与电子层面

第5章 EMOS 接触的电子学和化学	211
5.1 方法：电化学技术与表面敏感光谱学相结合	211
5.2 产生于 Si 界面电化学的化学和电子性质	223
5.3 纳米尺寸的 EMOS 连接中界面电位的调节	256
参考文献	263
第6章 光学效应的研究现状和未来的发展方向	268
参考文献	284

第 1 章 光致能量转换理论与系统

1.1 光致燃料电池产生的基本概况

太阳光转变为化学能或电的基本原则由吸收入射光导致的电子空穴对生成和两者随后空间上的分离组成。其中载流子可用于电化学反应（光电化学电池）或者用于外电路（光伏电池）。在特殊的光电化学转换中，例如氢的制备以及还原 CO_2 等电化学反应都得用金属或催化剂以进行。因而，本书将经常涉及金属相对催化剂表面的重要性。

在光电化学系统中，电子的电势差驱动电荷的分离。电化学势梯度值由带电粒子的吉布斯（Gibbs）自由能定义的热力学参数，对于电子其值可以由下式给出：

$$\tilde{\mu}_e = \left(\frac{\partial G}{\partial n_e} \right)_{P,T} = \mu_e - \varphi \quad (1.1)$$

式中， μ_e 为电化学势； φ 为静电势。

在某些系统中，电化学势梯度在以电场的形式下表现为半导体吸收器，而在染色敏化或仿生系统中表现为两接触电压之间的电化学势。

接下来分析光电催化过程的一般特征。

图 1.1 所示是一个不考虑涉及内部电子转换机制的黑盒光转换系统示意图。在标准条件没有能量积累的情况下，入射光子能量（ J_{ph} ）通过化学产物（ $J_{\Delta G}$ ）的产生部分转变为化学能，同时剩下的部分在反射或者传递的过程中以声子或者辐射的形式耗散（ J_{dis} ）。能量守恒可以描述该过程为

$$J_{ph} = J_{\Delta G} + J_{dis} \quad (1.2)$$

光转化过程中传递的化学能通量可以由总反应中吉布斯自由能转换 ΔG_r 得出，可以表示为下式：

$$J_{\Delta G} = \frac{d\Delta G_r}{dt} = \frac{dn}{dt} \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.3)$$

式中， ν_i 为配比系数； μ_i 为 i 系列的化学势； dn/dt 为该系统的摩尔通量。

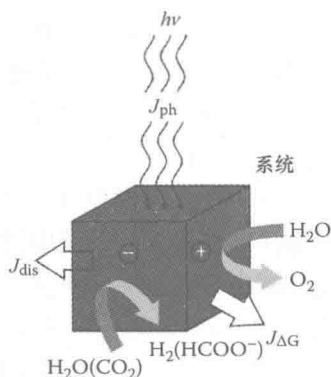


图 1.1 光能转化为化学能示意图。图表示黑箱的转换过程，其中光致电荷通过在系统边界发生电化学反应消耗掉

在电化学反应中，吉布斯自由能由参与荷电物质的电化学势计算，可以表示为

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i \quad (1.4)$$

式中， μ_i 为荷电物质 i 的电化学势，其值由 $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \phi$ 给出。

在特定反应平衡情况下，有

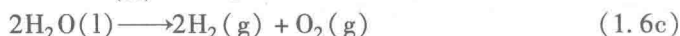
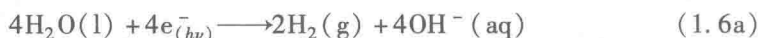
$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

下式给出了吉布斯自由能变化与电极电解液界面电势之间的联系：

$$V^0 = - \sum_i \nu_i \mu_i / ze = - \frac{\Delta G_r}{ze} \quad (1.5)$$

式中， z 是反应中的有效电子数。

式 (1.5) 表明，改变电极电势使其偏离平衡值可以控制电化学反应速率和过程。例如对于水分解过程，整个反应为两个电化学反应充分进行和空闲分离的结果：阴极光生电子生成致水减少 [见式 (1.6a)]，同时阳极水氧化生成空穴 [见式 (1.6b)]：



式 (1.6a) 和式 (1.6b) 的吉布斯自由能分别由下面两式给出：

$$\Delta G_1 = \Delta \mu_1^0 + (kT/e) [\ln f_{\text{H}_2}^{1/2} + \ln a_{\text{OH}^-}] \quad (1.7)$$

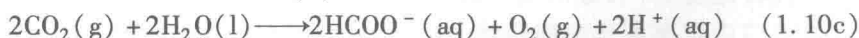
$$\Delta G_2 = \Delta \mu_2^0 + (kT/e) [\ln f_{\text{O}_2}^{1/2} + kT \ln a_{\text{H}^+}] \quad (1.8)$$

式中， f_i 和 a_i 分别为气态挥发度和电解液组分的活度； $\Delta \mu^0$ 为标准条件气态 $T = 29815\text{K}$ ， $f_i = 1$ 和 $a_i = 1$ 理想溶液组成的体系吉布斯自由能的变化。

合并方程 (1.7) 和 (1.8) 得出水分解过程中吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_r = 1.23 + (kT/e) [\ln f_{\text{H}_2}^{1/2} + kT \ln f_{\text{O}_2}^{1/2}] \text{eV/molH}_2\text{O} \quad (1.9)$$

值得注意的是，整个反应过程中都没有引起电解液 pH 值改变。该过程同样可以用在减少 CO_2 的反应中 [式 (1.10a) 和式 (1.10b)]：



与分解水不同的是，还原 CO_2 生成还原产物甲酸过程中吉布斯自由能变化给出了其关系，由溶液 pH 值带来的改变：

$$\begin{aligned} \Delta G_r : & 1.243 - 0.0295 \times \text{pH} + (kT/e) \\ & [\ln f_{\text{O}_2}^{1/2} + kT \ln a_{\text{HCOO}^-} - 1/2 \ln f_{\text{CO}_2}] \text{eV/molH}_2\text{O} \end{aligned} \quad (1.11)$$

化学能通量可以将氢气作为参照物测得，因而有下式：

$$J_{\Delta G} = \dot{m}_{H_2} \Delta G_R \quad (1.12)$$

式中， $\dot{m}_{H_2}$ 为释放出的氢气质量； ΔG_R 为每摩尔析出的氢气的总吉布斯自由能变化量。

根据以上的方案，系统转化效率可以定义为

$$\eta_{hv} = \frac{J_{\Delta G}}{\int_0^\infty \left(\frac{\partial J_{ph}}{\partial h\nu} \right) dh\nu} \quad (1.13)$$

其中将在整个入射光光谱进行积分。

目前，在光致产氢体系中有两种被公认为可行的途径。其中一种方法包含使用含电解质的太阳电池组件^[1,2]。这种体系转换效率为太阳电池板的转换效率和电解质转化效率的乘积。一般商业太阳电池板的最大转换效率为19%，而电解质转换效率为70%，因而合并后理论上的转换效率最大值为13%。另一种则是在单片集成结构上直接进行转换^[3]，其理论可以阐述为以欧姆接触为媒介的两片耦合光敏半导体系统（pn结异质结构半导体）。这种结构浸入电解质溶液后电化学反应在照明的表面和半导体中发生。这种方法需要半导体材料满足在1.4节介绍的条件，包括电子亲和能和带隙等。两种组成闭合系统的光电极性能运用了3个引入辅助计数器和参考电极的电极电池系统分别研究。原则上有两个方法可以考虑用来做基于半导体吸收剂的燃料电池，如图1.2所示。第一，利用一种具有电催化表面的光吸收剂，最终它可以与电化学共催化剂覆盖。第二，运用了活性电化学催化剂。通常这种催化剂区别于光吸收剂在于其会引入形成于预化学处理及（或）化学步骤中的稳定薄膜。这种薄膜可以减少吸收剂表面再结合核心的同时防止与电解质接触时发生的电极腐蚀。第三，黏附于宽带隙半导体上的染料分子产生光吸收。电荷分离和传递机制可以区别3种途径。在前一种情况中，电荷分离由光致电子漂移扩散，这些光致电子产生于接触第二相半导体表面的电场。接触相可以是①同材质（pn结同质结构半导体）半导体或是不同材质（pn结异质结构半导体）；②金属（肖特基型结）^[4-6]；③电解质（半导体光电极）^[7,8]。第3种属于激发电压电池的范畴^[9,10]（见图1.2）。在这种情况下，电荷分离的驱动力为染料与宽带隙半导体之间的电化学势梯度。

下面将叙述基于表面附有电化学催化剂的半导体吸收器光电阴极的运作机理。这些解释基于特定的光电阴极，但也能适用于光电阳极。接触氧化还原电解质的光电极通过外电路与辅助电极连通，一般这些电极为Pt或石墨等活性物质。图1.3展示了在稳定条件下工作的光电化学电池的能量图。在光照下，过量的半导体中光致电子将形成非平衡定态条件和与载流子不同的自由能。为了深入讨

论，读者应先接受载流子的自由能级由其准费米能级给出： nE^* 为电子费米能级， pE^* 为空穴费米能级。由于吸入的光子在块体半导体中再复合使得照射块状半导体的入射光密度减少，从而在表面产生超额光致电子空间分布，进而形成准费米能级。表面再复合过程借助于表面状态（ss），即带隙中的局部能级。流向半导体-电解质体系由电场和扩散提供的电流密度，可以由下式给出^[11]：

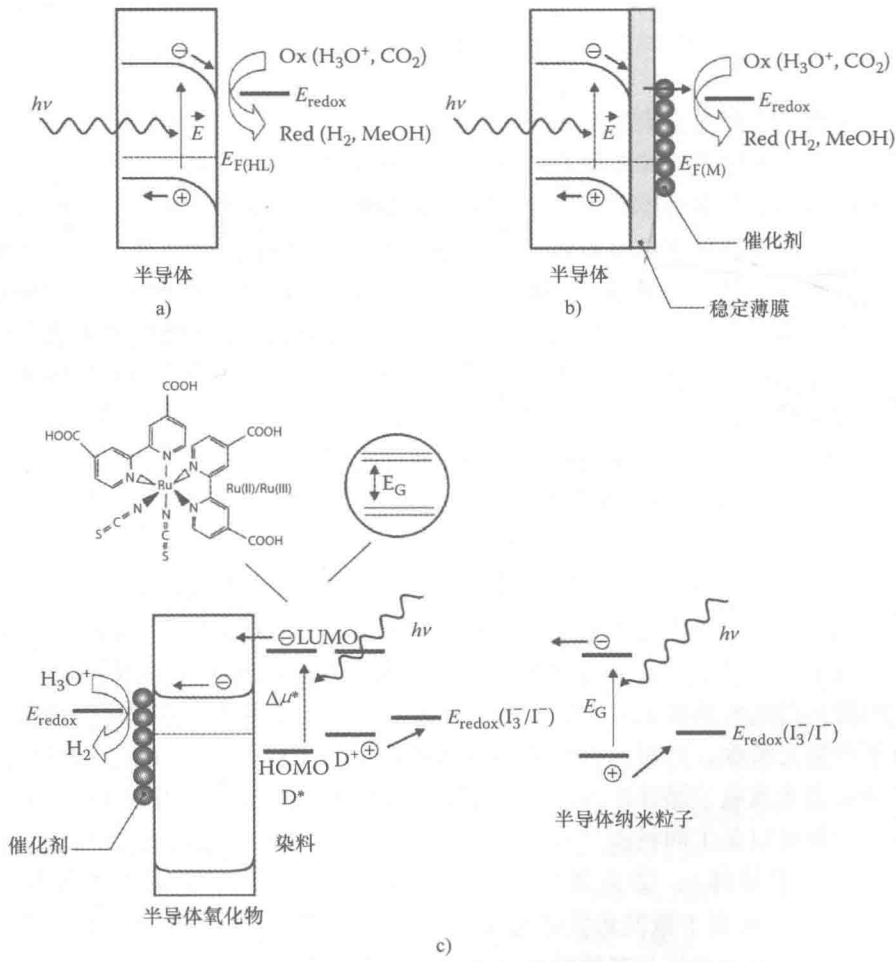


图 1.2 用于光致发电燃料的基于半导体吸收剂为光电极结构不同的方法的示意图

- a) 光电吸收体
- b) 覆盖着稳定层和电极催化剂光吸收剂
- c) 染料敏化半导体系统，染料吸收剂可通过半导体纳米粒子材料替换

$$\mathbf{j} = e \times [n_e v_e \nabla E_e^* - n_h v_h \nabla E_h^*] \quad (1.14)$$

式中, n_e 、 n_h 为电子或空穴浓度; v_e 、 v_h 为对应的速度; ∇E_e^* 、 ∇E_h^* 为电子或空穴对应的准费米能级梯度。

光电子到达半导体表面, 发生电化学还原反应产生消耗, 其反应式可以写为

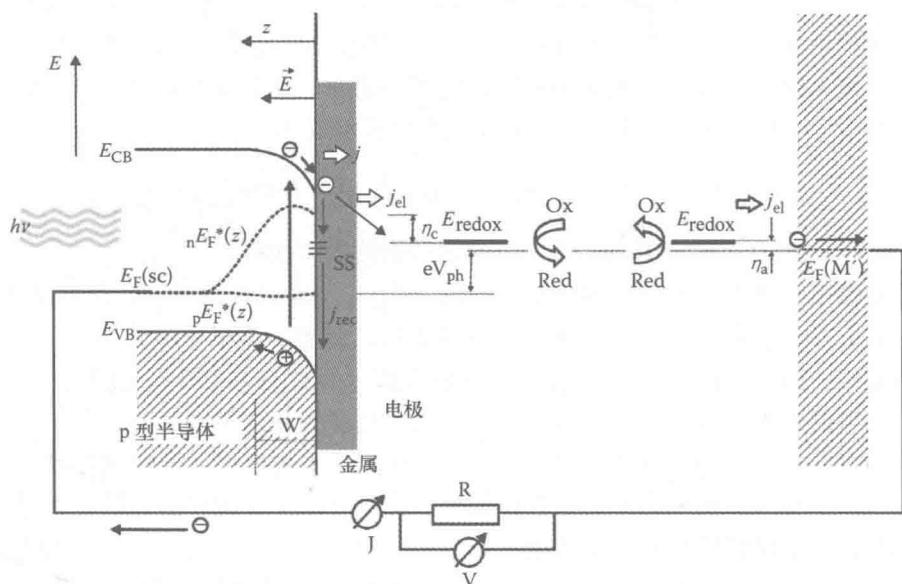


图 1.3 光电化学电池工作原理

根据半导体电解质表面的光致电子相对产生速率和电子转换速率, 整个转换体系的限制步骤是电化学反应。在这种情况下, 所观测得到的光电流与金属相的最大可光催化电流密度相符合, 即 $j_{ph} = j_{el}$ 。在电解液没有复杂的限制因素情况下, 光电阴极表面的电子转换速率可以唯像地描述为 Butler - Volmer 阴极方程^[12], 该方程的引出将会在第 4 章进行讨论:

$$j_{el} = F c_{ox} k_{et} = F c_{ox} k_0 \exp \left[\frac{\alpha_c}{kT} ({}_p E_{(z=0)}^* - E_{redox}) \right] = j_0 \exp \left[\frac{e}{kT} \alpha_c \eta_c \right] \quad (1.16)$$

上式源自金属经典方程, 按照其叙述, 电子转换速率和减少物质的浓度 C_{ox} 成比例, 比例系数为电子转换系数 k_{et} 。后者指数依赖于 $({}_p E_{(z=0)}^* - E_{redox})/e$ 或反应过电压 η_c 和电荷传递系数 α_c 产生的电位差。与传统金属材料电化学反应截然不同, 光致电子假定产生在费米能量为 ${}_p E_{(z=0)}^*$ 的表面放出。这点与大部分半导体费米能级不同, 这些光致电子假定等量产生于金属费米能级。此外, 溶液电子能量由氧化还原能量水平给出, 即溶液逸出功。标准条件下析氢反应的数值

(如 $T = 27815\text{K}$, $p = 1\text{atm}^\ominus$ 和 $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$) 计算得 $-4.5 \pm 0.1\text{eV}$, 因而其他电化学反应数值可以在电化学反应中以这个值为参考得出。

Butler - Volmer 前指数 j_0 是平衡势中的反应速率 (如 $\eta_c = 0$), 同时被称为交换电流密度。平衡状态下, 阴极部分反应等于阳极, $j_{\text{el}} = 0$ 。电流交换密度可以测得表面催化活性, 同时也是金属表面的电子和结构特性的函数, 比如逸出功、方向、零电位电势和 d 轨道出现等。指数因子 α_c 在特殊情况下可以定义为提供激活能的电化学双层电势降分数^[13]。通常在单电子阶段反应中 α_c 被定为 0.5。

电流电路以外电路连接到辅助电极, 在辅助电极上发生氧化还原反应。在这种情况下, 电流可以用 Butler - Volmer 方程表示成

$$j_{\text{el}} = F c_{\text{red}} k_0 \exp \left[\frac{\alpha_a}{kT} (E_{\text{redox}} - E_{\text{F}(\text{M}')}) \right] = j'_0 \exp \left[\frac{e}{kT} \alpha_a \eta_a \right] \quad (1.17)$$

式中, c_{red} 为还原产物的浓度; $E_{\text{F}(\text{M}')}$ 为辅助相的费米能级。

光致电子体费米能级与辅助电极差值 ($E_{(\text{M}')} - E_{(\text{sc})}$) 为 eV_{ph} , 即电池电压。由于 $E_{(\text{M}')} - E_{(\text{sc})} = 0$, 少量载流子准费米能级, 对于 p 型半导体为 nE^* , 半导体费米能级, 因此光电流 ($j_{\text{ph}} = j_{\text{el}}$) 达到最大值 [见式 (1.16)]。此外, 半导体频带偏移同时电场也会增加, 进而有助于更多的有效载流子的分离。

如果回路是开路, 系统会朝着电化学平衡反应方向发展, 同时在界面上光生载流子产生和湮灭速率相等前半导体频带偏移也会减少。此时达到最大光电位。

充分的能量转换需要足量的电极表面, 从而能使电化学反应尽量少地受反应过程中引入反应超电压限制的影响。由于到多数半导体光吸收器如 Si、InP 或黄铜矿对氢化反应的催化效果差, 因而需要在其表面上覆盖一层薄膜或纳米颗粒以提高性能。这种催化相通常以稳定中间物的形式散布在半导体表面, 其组成常为超薄的绝缘或导电氧化物。图 1.4 给出了能带图, 其中详细展示了工作的光电极的电子流动过程。半导体中热激发形成的光致少数载流子通过隧穿形式在准费米能级从半导体表面转移到金属催化相上。文献 [14 - 16] 中讨论了催化相中电子的热化过程。相比于电化学反应中的电子交换过程, 电子热化过程耗时 $10^{-12} \sim 10^{-8}\text{s}$, 比前者短得多。因而, 研究者期待注入电子可以在到达金属相 - 电极表面 (反应无光照) 前热化到块体半导体费米能级 ($E_{\text{F}(\text{sc})}$)。使得在金属相薄膜覆盖下, 电子的弹性传播和在电化学反应准费米能级 (nE^*) 的消耗变得合理。注入电子热化已经由 Sung 和 Bard^[30] 给出了实验证据。他们研究了通过在覆有 Pt 薄膜的 Ta/Ta₂O₅ 电极上注入热化电子发现二硫化二仲苯自由基阳离子的减少。在这些研究中, 电子的传播并没有被 40nm 厚度所阻碍, 也印证了 Pt 中热理想电子平均自由程。

[⊖] 1atm = 101.325kPa。——译者注

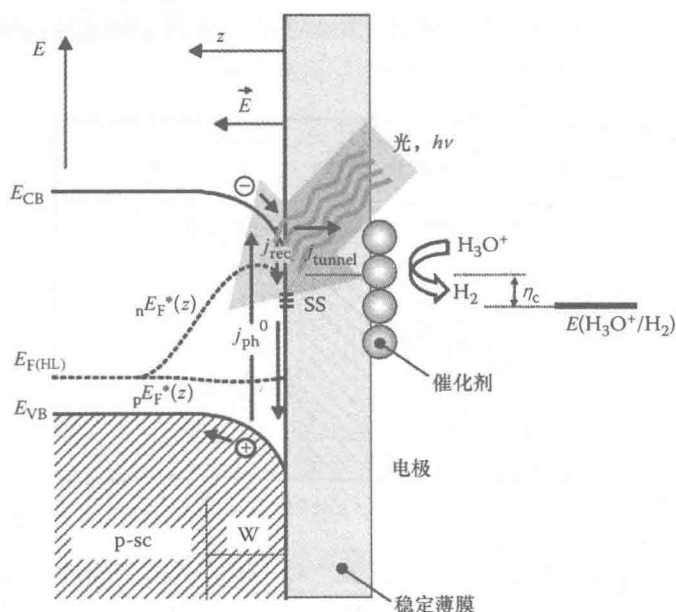


图 1.4 析氢电催化活化光电极能带图

典型的氧化还原系统异构传输速率系数 (k_0), 如 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 其值分别约为 1cm s^{-1} ^[31] 和 0.3cm s^{-1} ^[32]。据此, 假设电子跃迁反应在距金属 $1\text{\AA}$ 的表面上进行, 其反应时间可以估计为 10^{-8}s 。在实验上观察到在跃迁能级与氧化还原能级间, 电子传输速率以指数方式倍增至 3 个数量级: $(E - E_{\text{redox}})/e$ 。当 $(E - E_{\text{redox}})/e > 0.5\text{V}$ 时达到饱和状态。这些发现与 Marcus 理论^[33]所预测的行为一致。因此, 可以预计电子转化时间会随着跃迁能增加至大约 1ps , 指数性地缩短。

为了得到最优的电池结构, 辅助电极材料需要 $\eta_a \approx 0$, 来满足在照明下只有光电极控制电池的响应。图 1.5 给出了图 1.3 所示电池光化学反应的典型电流电压关系曲线。这种电池结构包含了浸在相同氧化还原电解质中的光电极、辅助电极。因此, $V = 0$ 时对应 $E_{\text{F(sc)}} = E_{\text{redox}}$ 的状态。当 $V_{\text{ph}} > V_{\text{redox}}$ ($E_{\text{F(sc)}} < E_{\text{redox}}$) 时半导体费米能级进入耗尽区, 此时光电流发生增加。曲线陡峭处与表面电子空穴对湮灭速率和电化学反应快慢有关, 也就是所谓的电催化活性。光电流达到饱和值, 即短路电流, 其取决于入射光强度、半导体材料吸收性质以及表面反射和块状半

⊖ $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ 。——译者注