



国外炼油化工新技术丛书



# 多相催化 在燃料生产中的应用

FUEL PRODUCTION WITH HETEROGENEOUS CATALYSIS

[美] Jacinto Sá◎著

王成秀 蓝兴英 邵媛媛 孙亚楠◎译

非  
外  
借



CRC Press  
Taylor & Francis Group

石油工业出版社

国外炼油化工新技术丛书

# 多相催化在燃料生产中的应用

[美] Jacinto Sá 著

王成秀 蓝兴英 邵媛媛 孙亚楠 译

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书主要介绍了非均相催化的燃料生产过程,内容涉及通过太阳能、光催化、二氧化碳、费托合成以及生物质等多种不同途径进行燃料生产的化工过程。不仅对较为成熟的工艺过程进行了介绍,还介绍了许多近年来兴起的新技术。书中使用了大量的实例,论述生动、形象,易于读者接受。

本书可供从事能源化工、催化剂开发的工程师和研究人员使用,也可作为高校化工及相关院校的本科生、研究生教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

多相催化在燃料生产中的应用 / (美) 雅辛托·萨  
(Jacinto Sa) 著; 王成秀等译. —北京: 石油工业出版社, 2019.1

(国外炼油化工新技术丛书)

书名原文: Fuel production with heterogeneous catalysis

ISBN 978-7-5183-2779-9

I. ①多… II. ①雅… ①王… III. ①多相催化—研究 IV. ①O643.32

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第258685号

*Fuel Production with Heterogeneous Catalysis*

*Edited by Jacinto Sa*

ISBN: 978-1-4822-0371-4

© 2015 by Taylor & Francis Group, LLC

CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business

All Rights Reserved

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

本书经 Taylor & Francis Group, LLC 授权翻译出版并在中国大陆地区销售, 简体中文版权归石油工业出版社有限公司所有, 侵权必究。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized 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号: 01-2016-9442

---

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号楼 100011)

网 址: [www.petropub.com](http://www.petropub.com)

编辑部: (010) 64523546 图书营销中心: (010) 64523633

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

---

2019年1月第1版 2019年1月第1次印刷

787×1092毫米 开本: 1/16 印张: 17.75

字数: 450千字

---

定价: 110.00元

(如出现印装质量问题, 我社图书营销中心负责调换)

版权所有, 翻印必究

## 译者前言

近年来，由于能源市场的波动以及传统化石燃料对环境的破坏越发受到人们关注，燃料的可持续生产成为化工过程的重要命题。非均相催化剂一直以来在燃料生产过程中扮演着重要的角色，因此，对燃料生产过程进行研究的关键是对非均相催化剂进行研究。

本书共有 10 章，第 1 章为基于半导体的太阳能分解水，第 2 章介绍光催化析氢，第 3 章介绍二氧化碳制燃料的过程，第 4 章主要讲述纳米催化剂上的甲烷活化与转移，第 5 章介绍钴催化剂的费托燃料生产，第 6 章介绍合成气制甲醇和乙醇，第 7 章介绍醇类的蒸汽重整过程，第 8 章和第 9 章介绍生物质资源的利用，第 10 章介绍氢气净化的最新技术及发展方向。

本书的翻译工作是在参译者共同努力下得以圆满完成的。其中，第 1 章、第 2 章及第 3 章由王成秀翻译，第 4 章和第 5 章由陈孟子惊及蓝兴英翻译，第 6 章由邵媛媛翻译，第 7 章和第 10 章由曹道帆及孙亚楠翻译，第 8 章由蓝兴英翻译，第 9 章由李首壮及邵媛媛翻译。全书由王成秀负责统稿和审核。在翻译过程中还得到了董准、王敏、朱巍、魏建锦及常宇航等人的很多帮助，在此一并表示感谢！

本书涉及的研究方向众多，专业术语较多，由于译者水平有限，书中难免有疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

# 原书前言

本书阐述了在燃料的可持续生产中催化剂的重要性，重点着眼于催化剂的技术发展现状以及在燃料生产中发挥关键作用的催化过程。能源价格上涨、环境保护要求提高以及人口增长决定了新型的和（或）改进的生产过程的发展，以此来实现过程的可持续性和能量的稳定性，从而满足人类目前的生活方式。

非均相催化剂在改进工业生产过程中的作用必不可少，如在水煤气转化、涉及温室气体排放和经济收益率等的煤燃烧过程等。采集和利用太阳能等新技术在能源对碳的依赖上提供了一些引人注目的新方法，但是这些技术目前还不够经济，还有待进一步研究。

因此，我们编写了在利用非均相催化剂进行燃料生产过程方面的最新进展，包括反应机理、工程解决手段和对领域前景的预期。本书可以为在此领域工作的本科生、研究生和科学家提供参考。本书对所选择的示例包含科学理论和实验等领域，并对这些示例进行了简明扼要的引用。在此，对于未能详细参考和提及的部分工作我们表示歉意，实际上做这些省略只是为了让本书各个章节更为简明易懂。最后，为了使本书能够被大多数理工科大学生理解，只在十分必要的情况下才使用专业术语。

就个人而言，我向为本书出版做出贡献的各章节作者表示感谢。

# 目 录

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 第 1 章 利用半导体系统进行太阳能分解水          | 1   |
| 1.1 太阳能分解水导论                   | 1   |
| 1.2 用于太阳能光解水的材料：需求和趋势          | 6   |
| 1.3 基于半导体的太阳能分解水研究进展           | 21  |
| 1.4 结论和展望                      | 34  |
| 参考文献                           | 37  |
| 第 2 章 光催化析氢                    | 60  |
| 2.1 导论                         | 60  |
| 2.2 在光催化析氢中的电子转移行为             | 62  |
| 2.3 金属纳米颗粒的尺寸和形状对光催化析氢的影响      | 72  |
| 2.4 结论                         | 82  |
| 参考文献                           | 83  |
| 第 3 章 CO <sub>2</sub> 制备燃料     | 86  |
| 3.1 导论                         | 86  |
| 3.2 CO <sub>2</sub> 加氢         | 87  |
| 3.3 光催化转化 CO <sub>2</sub> 制备燃料 | 96  |
| 参考文献                           | 108 |
| 第 4 章 纳米催化剂上的甲烷活化和转移           | 114 |
| 4.1 导论                         | 114 |
| 4.2 甲烷重整                       | 116 |
| 4.3 在无氧条件下直接转化成芳烃和烃类           | 124 |
| 4.4 结论                         | 129 |
| 参考文献                           | 129 |
| 第 5 章 钴催化费托燃料生产                | 135 |
| 5.1 导论                         | 135 |

|              |                          |            |
|--------------|--------------------------|------------|
| 5.2          | 低温 FT 钴催化剂               | 139        |
| 5.3          | 展望                       | 149        |
|              | 参考文献                     | 150        |
| <b>第 6 章</b> | <b>合成气制甲醇及乙醇</b>         | <b>156</b> |
| 6.1          | 甲醇                       | 156        |
| 6.2          | 乙醇                       | 162        |
|              | 参考文献                     | 171        |
| <b>第 7 章</b> | <b>蒸汽重整</b>              | <b>178</b> |
| 7.1          | 导论                       | 178        |
| 7.2          | 单官能团醇蒸汽重整                | 179        |
| 7.3          | 多元醇的蒸汽重整——甘油重整           | 190        |
| 7.4          | 展望                       | 191        |
|              | 参考文献                     | 191        |
| <b>第 8 章</b> | <b>生物质通过多相催化生产液体生物燃料</b> | <b>196</b> |
| 8.1          | 导论                       | 196        |
| 8.2          | 生物燃料的定义、政治影响及当前技术        | 198        |
| 8.3          | 生物炼厂的概念 (第二代与第三代生物质能)    | 199        |
| 8.4          | 生物燃料使用现状                 | 200        |
| 8.5          | 原料的获取与生物质的转化及燃烧          | 200        |
| 8.6          | 生物质预处理                   | 201        |
| 8.7          | 生物质的组成                   | 203        |
| 8.8          | 生物质平台                    | 206        |
| 8.9          | 展望                       | 225        |
|              | 参考文献                     | 226        |
| <b>第 9 章</b> | <b>木质纤维素生物质的催化裂解</b>     | <b>233</b> |
| 9.1          | 导论                       | 233        |
| 9.2          | 热裂解                      | 235        |
| 9.3          | 催化热裂解                    | 240        |
| 9.4          | 结论                       | 251        |
|              | 参考文献                     | 252        |

|   |     |
|---|-----|
| 第 10 章 水煤气变换和 PROX 反应净化氢气流的研究进展 .....   | 257 |
| 10.1 导论 .....                           | 257 |
| 10.2 水煤气变换反应 .....                      | 258 |
| 10.3 富 H <sub>2</sub> 流中 CO 的优先氧化 ..... | 263 |
| 参考文献 .....                              | 269 |

# 第 1 章 利用半导体系统进行太阳能分解水

Lorenzo Rovelli, K. Ravindranathan Thampi

本章介绍了利用半导体材料在阳光下分解水可持续地生产氢的技术。从此领域的概述开始，简述该技术的历史和发展；接下来阐述该技术的发展现状，重点着眼于目前状况和未来研究趋势；最后，总结并展望相关技术的重要前景。

## 1.1 太阳能分解水导论

### 1.1.1 总导论

人工光合过程被称为化学上的“圣杯”。自从这一比喻被 A.J. Brad 和 M. A. Fox<sup>[1]</sup> 提出以来至今将近 20 年，并且在科学界这种说法依然很常见。从某些角度看，这并不令人惊讶：能量相关的问题总是被人们以为是未来几年人类面临的最重要问题<sup>[2]</sup>。清洁和可持续能源的需求一直处于高优先级至少有两个原因：第一，众所周知化石燃料能源是有限的，并且采集这些能源需要持续增长的资金投入；第二，全球变暖和气候变化等威胁与由于人为因素向大气中不断排放温室气体有关，这已成为共识<sup>[3]</sup>。完全可再生并且数量巨大的太阳能是最能满足人类能源需求的一种能源，这也被广泛认可。但是，太阳能明显是一种间歇性能源，因此需要一种高效的储能系统。从非化石资源中生产的氢可以说是最好的燃料，因为它是一种清洁能源载体<sup>[4]</sup>。理想的能量系统就是将作为能量来源的太阳光能和从水中生产出的作为储能物的氢能联系起来。从概念上来看，这两种能量形式可以用来构建这一系统。最“简单粗暴”的构建方式仅包括一个光伏电池模块 (PV) 来为一个传统的电解槽供电。最“高雅”的构建方式，也是最有挑战性的方法是用太阳能分解水电池这种相对独立一体化设备直接将太阳光能转化为氢能。尽管我们会在本章后文指出第二种构建方式存在的潜在挑战，但第二种方法比起传统的“简单粗暴”方法具有很多优点，尤其是在分布式能量的构建上。因此，第二种方法依然称得上化学上的“圣杯”这一头衔。

### 1.1.2 太阳能分解水的历史背景

光电化学能量转化的概念起源可追溯至 19 世纪中期，Antoine C. Becquerel 及其子

Alexandre-Edmond Becquerel 在 1839 年发现了光电化学效应（当时称为 Becquerel 效应）<sup>[5]</sup>。在他们的设备中，浸在电解液中并连接至金属电极的氯化银光电极受光照时产生了电压和电流，这是最早报道的光伏电池设备。带有卤化银受光照的类似系统在同一时期被应用于摄影设备，虽然其潜在机理直到约一个世纪后才被弄清<sup>[6]</sup>。有趣的是，胶卷摄影和光电化学电池的发展在接下来的几年里紧密相关，因为这两种技术都依赖于相似的光化学机理；但是广泛的实践应用和商业利益只局限于摄影领域。光化学技术在发电领域发挥作用的可能性于 1912 年在 *Science* 上被阐明，来自 Giacomo L. Ciamician 的卓越贡献。在这篇论文中，他已经意识到最基本的问题是“如何将太阳能通过合适的光化学反应实现固定”，而且认识到对于这一问题的可能解决方法是“人工复制植物的同化过程……”<sup>[7]</sup>。

然而，直到 20 世纪 50 年代，光学、电子学和单晶半导体的光化学性质的研究广泛开展时，对光电化学的理解和应用才取得显著进展。同时，生物化学家在自然光合作用如何发生这一问题上取得根本性的发现，尤其是光系统 I 和光系统 II、类囊体膜以及植物中采集光的具有特殊结构的叶绿体的作用。理论物理学家和化学家一直在自然光合作用中寻找线索以便于去复制它，并且理想地改进它。在植物光合作用中潜藏的机理上已取得出色的成果<sup>[8]</sup>。基本上，自然光合作用系统包括一个阳光采集中心和一个反应中心两个功能性单元。第一个单元负责吸收阳光，通过电子激发将其能量转化为光生电荷，并且在去往第二个单元的长距离途中将其高效分离。第二个单元负责将净激发能量转化成电势差，该单元是生物能量系统的驱动因素<sup>[9]</sup>。这些不同领域知识提升的整合，使得研究者在人工光合成系统领域的研究和探索上取得突破性进步。

20 世纪 50 年代中期，Bell 实验室首先研究了水溶液中锗和硅的电化学性质，并且在大量的人工光合成研究中取得初步进展<sup>[10]</sup>。同时，在这几年 Bell 实验室发展了第一个实际的光伏电池装置<sup>[11]</sup>，第一个实际的光电化学装置在几年以后被报道，在光电化学领域的基本性质一直被研究至 70 年代。特别是一些金属氧化物半导体（氧化锌、氧化钛、三氧化铋）在 1955 年由 Sister Clare Markham 首先研究<sup>[12]</sup>。虽然研究最充分的材料是  $\text{TiO}_2$ <sup>[13]</sup> 和  $\text{ZnO}$ <sup>[14-16]</sup>，这些基本研究于 60 年代扩展至其他半导体材料上，如  $\text{CdS}$ <sup>[17]</sup> 和  $\text{GaP}$ <sup>[18]</sup>，并且这些基本研究促进了理论模型的发展，这些理论模型可以用来描述金属或半导体与液体电解质之间界面上建立“结”的过程。德国化学家 Heinz Gerischer 是理解这种固-液结主要的贡献者。尽管 Gerischer 将大多数努力投入到弄清固-液结上发生光化学过程的潜在机理上<sup>[19-21]</sup>，他在之后意识到观察到的现象实际上可以引向光电化学太阳能电池的提出，为此他给出了一些设计原则和一些示例材料，例如  $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$  和  $\text{GaP}$ <sup>[22]</sup>，以及  $\text{ZnO}$ <sup>[23]</sup>。针对 H. Gerischer 在光电化学领域详尽的工作，感兴趣的读者可参考他的相关专著<sup>[24]</sup>。

在光电化学应用上最引人注目的进步是 1972 年日本化学家 Akira Fujishima 和 Kenichi Honda 在 *Nature* 上报道的利用受光照的  $\text{TiO}_2$  光电极和不受光照 Pt 电极进行电化学光解水生成氢气和氧气相关实验<sup>[25]</sup>。这一实验是第一次成功利用半导体电极实现光能水解。

然而在此 10 多年以前, H. Kallmann 和 H. Pope 已经在利用半导体电极实现光解水方面进行了充分研究。他们采用一种有机光感材料, 利用一种受光照蒽晶体成功实现了将水光解成氢气和氧气, 并在 1960 年将该成果发表在 *Nature* 上<sup>[26]</sup>。在 Honda 和 Fujishima 发表了突破性进展的论文之后, 人们对金属氧化物, 特别是  $\text{TiO}_2$  在光电化学和光催化应用上的研究兴趣急剧增长, 尤其是在 20 世纪 70—80 年代。与此同时, 在太阳能转化领域出现了一类新半导体材料——Ⅲ—Ⅳ半导体。这些材料, 特别是 GaAs、InP 和 GaP 的光电化学性质在 20 世纪 70 年代末至 80 年代初得到充分的研究, 相关研究者以得克萨斯大学奥斯汀分校的 Allen J. Bard 团队为主<sup>[27-30]</sup>, 也有一些其他的研究团队<sup>[31-34]</sup>。到目前为止, 关于这一类材料上取得的最引人注目的突破成果是在 1998 年。John A. Turner 和 Oscar Khaselev 利用  $\text{GaInP}_2$  的分解水装置获得了创纪录的效率, 达到了 12.4%, 见 3.3 节; 然而, 这一装置的稳定性较差, 仅限于几小时<sup>[35]</sup>。

早期研究主要集中在单晶材料, 后期研究则着眼于多晶材料, 最近 20 年的研究趋势是利用纳米结构材料的利用。这在很大程度上是由于 Michael Grätzel 和 Brian O' Regan 在 1991 年取得了突破成果, 他们的研究表明, 通过构建纳米半导体电极可以把太阳能转化装置的转化效率提高一个数量级是可能的<sup>[36]</sup>。虽然该工作引入了一个再生装置(即一个光伏电池), 但是构建纳米结构材料的概念被延伸至用于分解水的光电化学电池。近 20 年来, 纳米科技的进步使得涉及表面改性和合成材料的电极得以实现, 尤其是涉及染料敏化和量子点激活的光电极, 还有保护层、催化材料或表面等离子金属纳米粒子的沉积等。在最近 10 年, 相关研究也同样聚焦在寻找合适的催化剂用于析氧和析氢。这实际上是一个非常古老和重要的问题, 因为传统上唯一有效的催化剂是贵金属。2008 年, 麻省理工学院的 Daniel G. Nocera 团队在此领域取得了重要进展, 他们发现了一种由廉价的钴合成的新型非贵金属析氧催化剂, 也就是目前广为人知的 Nocera 催化剂<sup>[37]</sup>。

### 1.1.3 基于半导体的太阳能分解水理论基础

本书中考虑的各种太阳能分解水装置中, 半导体和电解质之间存在固—液结具有根本性作用。因此, 关于半导体的一些总体考察以及关于在半导体和电解质之间的固—液结上发生的现象进行简短描述是必要的。但是这一部分仅限于对最重要的概念做一个简要的描述, 关于半导体性质和半导体—液体结(SCLJ)的综合讨论, 有兴趣的读者可参考该领域相关文献[38-40]。

#### 1.1.3.1 半导体材料的关键属性

与金属不同, 半导体是一种在电子态密度上具有间隙特点的材料。这种间隙足够微小以至于在特定条件下能够实现电子导电。室温下, 导带的电子密度和价带的空穴密度总体上很小, 这遵循类 Arrhenius 关系[式(1.1)]。

$$np = N_C P_V e^{-E_g/(kT)} \quad (1.1)$$

式中,  $n$  和  $p$  分别是导带的电子密度和价带的空穴密度;  $N_C$  和  $P_V$  分别是导带和价带的相应态密度;  $E_g$  是材料的带隙能;  $k$  是 Boltzmann 常数;  $T$  是热力学温度。

然而, 半导体这一特性可以通过加热或光照发生急剧改性。对于纯净半导体材料, 导带上的负电荷数量等于价带上的正电荷数量。对于掺杂半导体材料, 情形就不再一样了: 就 p- 型半导体而论, 其价带的空穴数量显著高于导带上的电子数量。在这种材料里, 电子和空穴分别被称为少数载流子和多数载流子。

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \cdot \ln \left( \frac{nP_V}{N_C P} \right) \quad (1.2)$$

式中,  $E_F$  是 Fermi 能级;  $E_V$  和  $E_C$  分别是价带上边缘能量和导带下边缘能量。式 (1.2) 说明 p- 型半导体的 Fermi 能级不在带隙的中间 (对于纯净半导体, Fermi 能级则在带隙的中间, 忽略电子和空穴上减小质量的贡献), 而是向价带的上边缘移动。它离价带的距离取决于掺杂度: p- 掺杂度越高, Fermi 能级离价带越近。在一些情形中, 掺杂度可以大到使 Fermi 能级出现在价带 (对于 p- 掺杂) 或导带 (对于 n- 掺杂)。透明导电氧化物, 例如 Al- 掺杂的 ZnO, 是这一类半导体中的重要代表, 具有简并性。

### 1.1.3.2 半导体—液体结和半导体光电极

众所周知, 当 p- 掺杂半导体和 n- 掺杂半导体接触时可得到光伏电池设备。就同质结而言, 即结两侧都由一种材料组成 (例如 n-Si 和 p-Si), 当两种材料的 Fermi 能级平衡时, 界面会发生能带弯曲。掺杂半导体和电解质接触时会出现类似的情形。在光解水的情况下, 这种界面间能带弯曲和与之相关的电场可以光电阳极和光电阴极的形式分别被用于水氧化和水还原。关于 p- 型半导体材料与电解质水溶液接触 (通常构成一个发生水还原的光电阴极) 的情形将会在本书中重点考虑, 用于水氧化的 n- 型光电阳极与此完全类似。在通常采用的光电阴极的系统中, p- 型半导体的 Fermi 能级 (也就是在固体中电子的电化学势) 在能量上低于电解质的氧化还原电位。这表明在电子的电化学势达到平衡的过程中, 从电解质到 p- 型半导体会产生净负电荷流动。这可以引起半导体导带和价带能量的增大; 但是由于在 Helmholtz 层吸附态离子 (称为确定电位离子) 的存在, 这些能带的能量将只被固定在界面上。因此, 能带的能量增大只会出现在半导体主体上, 这导致了能带弯曲的情形, 即能带从半导体主体朝界面“向下”弯曲。对于无阴极, 这是非常理想的状况, 因为这种情况不仅能将电子向界面驱动 (从而与任何具有适当氧化还原电位的吸附物种反应), 还能向朝向材料体相的孔驱动 (从而能在背向接触中被收集)。

把电子驱赶至界面 (以至与任何吸附物都有合适的氧化还原电位) 以及把空穴驱赶至材料主体 (以至与在背接触时被收集), 这就是所需要的情形, 也就是光电阴极所需要的情形。

但是需要注意, 这种电荷分离只对足够接近界面处生成的电子—空穴对才有效:

原则上,只有在空间电荷层生成的电子—空穴对才可以被电场(能带弯曲)所驱赶分离。实际上,如果电子的扩散相比于与之竞争的电子—空穴对重新结合的速度更快,在足够接近空间电荷层处生成的电子—空穴对也可以被分离。因此,理想情形应该是寻找一个尽可能大的空间电荷层;但不幸的是,大的空间电荷层意味着低的掺杂度,正如式(1.3)所示。

$$W_{sc} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r|V_a - V_{fb}|}{eN_D}} \quad (1.3)$$

式中,  $W_{sc}$  是空间电荷层的宽度;  $N_D$  是掺杂剂的浓度;  $\varepsilon_0$  是真空的介电常数;  $\varepsilon_r$  是材料的介电常数;  $V_a$  是外加电位;  $V_{fb}$  是平带电位;  $e$  是元电荷。

导电性和空间电荷层宽度明显是此消彼长的两个方面。在实验中,掺杂物的浓度(掺杂度)和空间电荷层宽度可以通过测量电容进行 Mott-Schottky 分析而获得。根据式(1.4)的 Mott-Schottky 方程,电容对外加电位的平方反比曲线关系也使半导体平带电位的建立得以实现,只需在电位轴上进行简单的外推即可。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D A^2} \left( |V_a - V_{fb}| = \frac{kT}{e} \right) \quad (1.4)$$

式中,  $C$  为界面电容;  $A$  为界面面积。

必须注意式(1.4)只适用于消耗状态条件,也就是说,它只适用于空间电荷区域外加电位导致多数载流子减少的范畴。而且, Mott-Schottky 分析是基于一个假设——电化学双电层之间的电容比空间电荷层的电容高出几个数量级,且其对总电容(即测量到的电容)的贡献可以忽略。平带电位是半导体的一个重要特征,它反映其在与电解质接触之前的 Fermi 能级。在 p-型半导体中,平带电位表示价带边缘的能量。导带边缘的能量可以通过将价带边缘能量与带隙值相加而估计出来,其中带隙值可以通过光谱透射率或反射率实验得出。

### 1.1.4 光解水主要方法回顾

利用半导体材料进行光解水已经开发了许多方法。这些方法中最重要的不同点是利用悬浊半导体颗粒系统与利用半导体电极系统。第一种方法在光催化系统(在 1.3.1 节描述)具有普遍和广泛的应用,也是可能的光解水装置中无可争议的最简单的种类。而第二种方法包括光电化学电池(在 1.3.2 节描述)和光伏电池(在 1.3.4 节描述)。在这两种方法中半导体材料都起到重要作用,它负责采集入射阳光等功能。但是,也有第三种方法,称为染料敏化太阳能光催化分解水,与前述方法不同。在这一概念(在 1.3.5 节描述)中,半导体材料是多孔构架的替代品作为电荷传递中介,而采集光是由表面的染料(或其他感光剂)完成的。染料敏化和光催化系统的一个重要的共同点是由于包含的颗粒尺寸,它们的机理不必依赖 SCLJ,更依赖系统涉及的不同的电荷传递过程动力学竞争。

基于光电化学和光伏的水解电池是相反的情形，两种过程半导体都形成了结，在高效分离光生电子起到了根本性作用。这或者是两种半导体间的固—固结（如这里提及的大多数光伏电池）或者是半导体和电解质水溶液界面上形成的固—液结。存在着第 5 类水解电池将两种结合并在一起，被称为水解叠层电池。总体说来，可以考虑两类不同的叠层电池，分别被称为光电阳极—光电阴极电池和光电极—光伏混合电池（在 1.3.3 节描述）。

有一个与太阳能分解水有关的概念是从废水和生物质中进行太阳能析氢；在这一类装置中，氢的产生伴随着有机分子的降解，如染料、糖类和乙醇。这一概念在实践的观点上是十分有趣的，因为生产氢的目标伴随着净化工业废物或高效利用富含能量的生物质过程。而且这一概念从机理上看，与太阳能分解水有许多相通之处。但是，由于本章的范围总体限于水分解系统，因此这一概念在此不详细讨论；有兴趣的读者可参考第 2 章。

## 1.2 用于太阳能光解水的材料：需求和趋势

### 1.2.1 用于太阳能光解水的半导体：总体需求

在实际应用中，适宜用于太阳能光解水的半导体材料必须满足很多条件。最重要的是，这一材料必须在分解水上有足够的光学活性，也就是足够的太阳能—氢转化效率。总体上，对于商业太阳能光解水系统的可接受能量转化率最低为 10%，尽管至今研究过的大量主流材料不能达到如此高的表现。为达到这一高活性，半导体材料必须能吸收大范围波长的阳光，这一波长范围具有的光能须大于能分解水并有效转化为化学能所需能量的最低值。选择合适的用于实际太阳能光解水装置的半导体材料第二个重要的性能是其稳定性。这表示其光学活性（也即转化效率或产生的氢量）必须可以持续足够长的时间，通常需要在几年内保持实际可用。通常，如果一个系统在 1000h 的模拟太阳光照测试下的表现没有显著改变，可认为其达到了令人满意的稳定性。此外，理想的装置应该由无毒、廉价并易于获得的材料所构成。对于商业上可行的装置，更重要的方面在于其涉及的材料和加工过程必须易于放大、可复制，对环境安全且相对价廉。

#### 1.2.1.1 半导体材料的光学活性

首先也是最重要的一点，用于太阳能转化的光学活性半导体材料必须可以从太阳光谱中吸收尽可能多的光。用电子学特性来说，这表示考虑到入射光的光子能量，它们的电子带隙需要足够小。吸收阳光使得在半导体吸收剂中能够产生电子—空穴对，接下来需要在表面被分离开；在实际系统中，这通常发生在和其他材料或其他相之间的界面

上。但是即使这可以实现，在其之前光生电荷也必须能够在再合并之前到达材料的表面。这意味着该材料内部有高的导电性，且缺乏陷阱态。通常，这要求使用高纯度和无缺陷的材料，因为不纯净和有缺陷对于半导体而言是导致电荷流动性下降的主要原因。除此之外，为确保半导体材料总体上能够用于分解水，其导带和价带边缘必须跨过水分解反应的氧化还原电位：半导体导带的底部边缘能量必须高于  $H^+/H_2$  的氧化还原电位，而其价带的顶部边缘能量低于  $O_2/OH^-$  的氧化还原电位。标准  $O_2/OH^-$  的氧化还原电位是 1.23V/ [可逆氢电极 (RHE)]，这一条件要求该材料的带隙的热力学最小值为 1.23eV，吸收的相应的光子最大波长为 1008nm。但是，除了要考虑热力学之外，任何实际系统都必须考虑动力学损失。根据用于非均相电荷转移的 Marcus 理论，能带边缘和氧化还原电位之间的能量差必须足够大，以确保为电子（或空穴）以合适速率转移提供足够的驱动力<sup>[41]</sup>。由于这些动力学损失的普遍存在，也为抵抗存在于任何实际系统的电阻损失，半导体吸收剂材料的最适宜带隙持续增大，超过 2eV<sup>[42, 43]</sup>。很明显，这里存在一个本质上的矛盾，即大带隙的材料在为独立分解水获得足够驱动力方面是理想的；而另一方面，小带隙材料能够从阳光中采集更大量的光子来产生更多光生电荷。对此有一些明显的例子：大带隙的脱钛矿型  $TiO_2$  的带隙是 3.2eV（因此只吸收太阳光谱中的紫外部分），因此最大的理论太阳能—氢转化（STH）效率只有 1%；而赤铁矿（ $\alpha-Fe_2O_3$ ）的带隙是 2.2eV（因此吸收紫外以及一部分可见光波长），最大的理论 STH 效率是 15%<sup>[44]</sup>。由于水分解过程的总体效率由生成电荷数量及其对水分解的驱动力两方面共同决定，这一矛盾导致如只用一种半导体材料来采集阳光，其实际效率将十分有限。

实际上，为了打破很多种材料的光学活性局限性，更为了克服本质上的矛盾，人们已研究并提出了很多种策略。文献报道中有两种最常见的方法：利用复合吸收材料（如光电化学叠层电池和光催化 Z- 系统，分别在 1.3.1.2 节和 1.3.3 节阐述）以及利用能采集光的染料分子敏化大带隙半导体。更进一步的可行方法当然是简单地将光催化或光化学电池连接至任何外加偏压，来获得分解水所要求的总电压；但是这种体系并不能归类于独立的太阳能分解水，除非外加偏压是光伏电池产生的。在一些实验中，如 Fujishima 和 Honda 的开创性工作，双室电池中的两种液体介质（电解质溶液）被维持在很大的化学势差，因为每变化 1pH 单位，在两个电极之间会产生大约 59mV 的电势差，其做法就是为了利用这一优势<sup>[25]</sup>。这又类似于利用酸碱提供一个外部化学势。最后，使用牺牲剂是打破材料光学活性限制的又一选择。在这一情形中，与总反应相关的两种氧化还原电位之差小于 1.23eV，使得利用较低带隙的半导体成为可能。但是在这种系统中，每两个水分解半反应中只有一个由光生电荷造成，另一个半反应由牺牲剂分解造成，因此总的水分解反应并没有实现。

### 1.2.1.2 半导体材料的稳定性

为保证材料发生可行的光电化学或光催化行为，做成高效的太阳能光解电池，上述

所有的条件都是非常必要的。但是，材料光学活性对于可行的商业化装置远不能成为唯一的重要参数；第二个重要方面是材料的稳定性，这主要用来表明该装置的效率不会随着时间明显减小。正如 Butler 和 Ginley 所指出的，用于太阳能水解的合适半导体材料必须在不同的层面上具有稳定性<sup>[45]</sup>；对于光电化学能量转化，实际上主要有 3 个方面可以影响到材料的稳定性，即材料所接触的电解质的特性、提供的电势以及光照效果。这意味着半导体材料必须在抵抗化学溶解、电化学腐蚀和光腐蚀上具有稳定性。

第三个重要方面，即光腐蚀，这是光系统特有的现象。其表现是由非热力学原因的动力学原因造成自我损坏，是由光生空穴损耗半导体本身造成的。实际上，对于一个给定组合的 pH 值和电位，一种材料根据其 Pourbaix 图可能在黑暗中具有稳定性，但是在光照下不稳定。这是因为材料中的光生空穴和光生电子分别是强力的氧化剂和还原剂，所以能导致材料的氧化或还原分解。从热力学观点上看，如果一种半导体的阳极分解反应的氧化还原电位高于价带边缘，这种半导体就被称为对氧化（或阳极）分解不稳定；而如果其阴极分解反应的氧化还原电位低于导带边缘，这种半导体就被称为对还原（或阴极）分解不稳定。据报道，大多数主流材料热力学不稳定，也有能光分解的嫌疑；但是有几种材料在实际测试中表现得相对稳定。

这个明显的矛盾与分解反应和感兴趣反应（水氧化和水还原）之间的良性动力学竞争有关。实际上，从实践角度看来至关重要的是分解反应相对水氧化和水还原的相对氧化还原电位。根据电子转移的 Marcus 理论，电荷转移的速率正比于驱动力的平方。因此，对于处在正常 Marcus 区域的系统，如果水还原成氢气所需的驱动力远远大于半导体材料的还原分解所需的驱动力，后者就不会以明显的速率发生。与之相似，如果水氧化成氧气所需的驱动力远远大于半导体材料的还原（原书错误，应为氧化——译者注）分解所需驱动力，材料的氧化分解则可以避免。后者可以用下例说明， $\text{TiO}_2$  被认为是最稳定和坚固的半导体材料之一，但是实际上从热力学观点上看来对于光分解是不稳定的。另外， $\text{CdS}$  从热力学和动力学来看都是对于光分解不稳定的一种材料。值得注意的是，与  $\text{TiO}_2$  不同， $\text{CdS}$  可以吸收相当大部分的可见光谱，因此该材料是改善光谱吸收范围的合适材料，从而在水分解反应中可以获得更高的能量转化效率。从数十年的经验中可以总结几条大致的经验规律：相比于其他半导体，氧化物材料能特别地观察到优秀的电化学稳定性，而且大带隙的半导体大体上比小带隙的材料更稳定。尽管这些结论拥有一些关于材料电子结构的根据，但是由于一些例外的存在而不能完全成立。例如，虽然  $\text{ZnO}$  是一种具有大带隙的氧化物，但在光照下和电解质溶液接触时十分不稳定。不幸的是， $\text{ZnO}$  除了其两性性质导致的不稳定性以外，还是一种优秀的光催化剂。

对于这些不稳定材料（如  $\text{ZnO}$  或  $\text{CdS}$ ），依然存在一些可能的办法来克服这些问题。最直接的方法是不涉及任何对半导体材料的改性，而是通过引入氧化还原对来将电解质改性。这时是因为其合适的氧化还原电位在动力学上可以和材料的分解反应相竞争。这些氧化还原对被称为牺牲剂，因为它们在被氧化或还原之后不能再生。给电子的牺牲剂加入电解质可以有效竞争过半导体的氧化分解，而吸电子的牺牲剂加入系统能减

缓半导体的还原分解。典型的给电子牺牲剂包括简单的有机化合物（如乙醇）或无机的硫化盐或多价离子（如  $\text{Ce}^{4+/3+}$ ）。然而，这种解决办法不能用于所有的水解反应，其存在两个主要的缺陷：由于使用牺牲剂而导致的总成本提高，以及必须持续向系统中加入一种物质从技术角度上说过程的复杂度增高。

还有两种主要的克服稳定性问题方法，都涉及对半导体本身的表面改性：通过沉积合适的催化剂或沉积稳定的钝化材料，可以把一种不稳定的材料改进得更稳定。Pt 对于水的还原和  $\text{RuO}_2$  对于水的氧化都是最原始的催化剂（尽管在最近 10 年出现了广泛的替代催化剂材料，将在 1.2.3 节阐述），由于  $\text{TiO}_2$  的化学稳定性好，此时其通常被用为钝化材料。上述两种方法可以认为是本质上不同的，第一种方法是从半导体材料中尽可能快速地移除高活性的光生电荷载体，而第二种方法主要是在不稳定的半导体材料和电解质之间提供一个物理障碍。与为了从根本上阻止半导体材料光腐蚀和电化学腐蚀设计的催化剂相反，稳定的钝化材料也能有效阻止电解质中半导体的溶解。理想情况下，钝化材料将覆盖整个半导体的表面。另外，催化剂的存在将只会覆盖表面的一小部分。但是实际上，这两种方法通常一并使用，而且在一些系统中，一种引入的材料可以表现出催化剂和钝化剂两方面性能；即使从机理角度来看，有时也不能直接认定一种材料表现为催化剂还是仅作为物理障碍。

## 1.2.2 用于太阳能分解水材料的改性和纳米结构化

在之前的部分已经指出发展半导体材料十分困难，既需要在水的还原和（或）分解中具有高度光活性，又要在光照下和电解质溶液接触时足够稳定。在实际的水分解系统中，利用一种或多种其他材料对光活性材料进行钝化或催化的表面改性，对于得到一个效率足够且稳定的系统在本质上是必要的。为得到稳定的光活性结构，表面钝化和沉积合适的催化剂是两种主要的方法，但是其他多种手段也被提出并成功证明了，尤其是在提高半导体材料的光活性进而提高水解电池的总太阳能—氢转化效率上。这些方法可以被归类为表面改性、主体改性和纳米结构化 3 种主要手段。

### 1.2.2.1 提高光采集量的表面改性

关于表面改性，除了之前所述引入钝化剂和催化剂之外，还有两种方法在近 10 年被研究：表面敏化——通过向大带隙半导体表面固定感光剂分子，以及出现更晚的表面等离子——通过沉积表面等离子金属纳米颗粒。这两种方法在一定程度上具有相似性，两者都以提高系统在可见光谱区域的吸光量为主要目的，最终导致光生电荷载流子数量增多从而提高氢产率。

由于一种目前光电转换效率超过 12% 的光伏电池设备——染料敏化太阳能电池（DSSC）的成功发展，利用吸收可见光的分子来敏化大带隙半导体的想法如今已经广为