

人类终极能源梦

——太阳光分解水制氢研究进展

林仕伟¹, 潘能乾¹, 张焯², 李建保^{1,2}

1. 海南大学材料与化工学院; 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228
2. 清华大学材料科学与工程系; 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

摘要 利用太阳光分解水制备氢气, 从太阳照射能量中直接获得大功率的动力能源, 被认为是人类能源的终极梦想。本文介绍了太阳光催化分解水制氢的原理, 阐述了光解水对光催化材料的热力学和动力学要求。重点从新型光催化材料研发、共催化复合体系构筑、纳米形貌调控、器件化设计等 4 个方面综述了近年来国内外光解水制氢关键材料和技术的研究进展。结合实际应用, 对制氢体系中牺牲剂应用、模拟自然光合作用、光解海水、光催化剂稳定性等方面的研究进行了分析。展望了未来太阳光催化分解水制氢技术的发展方向。

关键词 太阳能; 光解水; 氢能; 半导体材料; 复合器件

中图分类号 O.643, TQ116.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.14.013

Ultimate Energy Dream of Human Beings: Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production by Using Solar Energy

LIN Shiwei¹, PAN Nengqian¹, ZHANG Ye², LI Jianbao^{1,2}

1. Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources; School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China
2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing; Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Hydrogen production based on photocatalytic water splitting driven by sunlight is able to directly provide high-power energy from the solar energy, which is considered to be the ultimate energy dream of human being. The basic principle of photocatalytic water splitting is presented, and the thermodynamic and kinetic requirements for photocatalytic materials are outlined. Four important strategies to achieve efficient photocatalytic water splitting are discussed; these strategies include the research and development of novel photocatalysts, the construction of cocatalytic system, the modification of nanoscale morphology and structure, and the design of integrated devices. Correspondingly, the recent research progress in the key photocatalytic materials and technologies is summarized. For each strategy, the factors affecting photocatalytic performances as well as the remainder challenges are also presented. In terms of practical applications, the photocatalytic hydrogen generation system is also surveyed by introducing the sacrificial reagent employment, the artificial photosynthesis, the photolysis of seawater, and the photocatalyst stability. Finally, the development direction of photocatalytic technologies for hydrogen production based on water splitting is predicted.

Keywords solar energy; photocatalytic water splitting; hydrogen energy; semiconductor material; hybrid device

收稿日期: 2013-01-22; 修回日期: 2013-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51202050, 51162007); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0110)

作者简介: 林仕伟, 教授, 研究方向为光电材料与器件, 电子信箱: linsw@hainu.edu.cn

0 引言

能源短缺和环境污染是当前人类可持续发展过程中面临的两大严峻问题^[1,2]。世界能源消费持续增长,而石油、煤、天然气等传统化石燃料的储量极为有限,能源需求面临严峻挑战。据《BP 世界能源统计年鉴》报道,煤炭枯竭的时间大约是120a,而石油枯竭的时间大约是45a(图1)^[3]。同时,化石燃料的利用会释放大量CO₂、SO₂等气体,导致严重的环境污染和气候变化等问题。

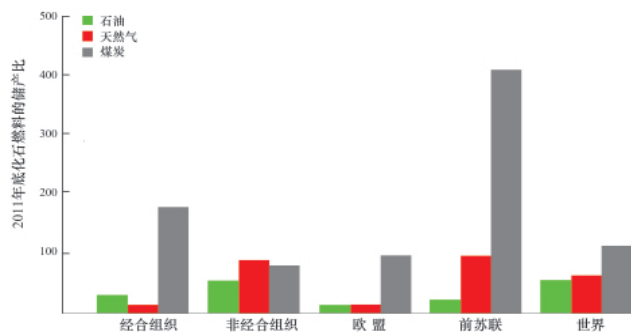


图1 2011年底化石燃料的储产比

Fig. 1 Reserve-production ratio of fossil fuels by the end of 2011

太阳能是一种新型绿色能源,其开发和利用是当前国际上能源科学技术基础研究的焦点之一,对解决能源紧缺、减小环境污染压力具有重大意义^[4]。从太阳照射能量中直接获得大功率的能源,以满足人类生存延续的需要,尤其是满足动力能源的需求,是能源技术发展的必然趋势。其中,利用太阳光分解水制取氢气,发展“太阳能燃料”可以克服太阳能低密度、高分散、不稳定、不连续等特点,解决太阳能富集、存储、运输转移等关键问题,被称为是人类新能源的终极梦想。概括起来,原因主要包括3个方面:(1) 该技术取之于太阳光,用水作媒介,可谓是取之不尽,用之不竭;(2) 氢气燃烧又变成水,不产生CO₂等温室气体,不污染空气环境;(3) 氢燃料的燃烧热值高(142kJ/g),是汽油热值的3倍,作为动力燃料优势明显,容易使发动机做到小体积大功率。

1 光解水基础

1972年Fujishima等研究发现,使用TiO₂单晶光电极可在太阳光驱动下将水分解为H₂和O₂^[5]。从此,研发高效稳定的光解水制氢技术迅速成为材料、物理、化学等学科领域的研究热点。

光解水制氢的机理如图2所示。半导体材料在受到光子能量大于半导体的禁带宽度的光照时,价带中电子受激跃迁到导带,在导带和价带分别形成自由电子和空穴,水在这种光生电子-空穴对的作用下发生氧化还原反应,生成H₂和O₂。要实现高效率的太阳光催化分解水制氢,反应所用半导体光催化材料需要满足3个方面的条件^[6,7]:

- (1) 材料能够有效吸收太阳光,特别是可见光;
- (2) 光激发产生电子和空穴迅速分离并有效参与反应,减小其复合湮灭的概率;
- (3) 光生电子和空穴满足分解水生成H₂和O₂的热力学条件。根据反应热力学的限制,光解水还原反应要求光催化材料导电位比受体电位(H⁺/H₂)更负,光解水氧化反应要求材料价带电位比给体电位(H₂O/O₂)更正^[8]。

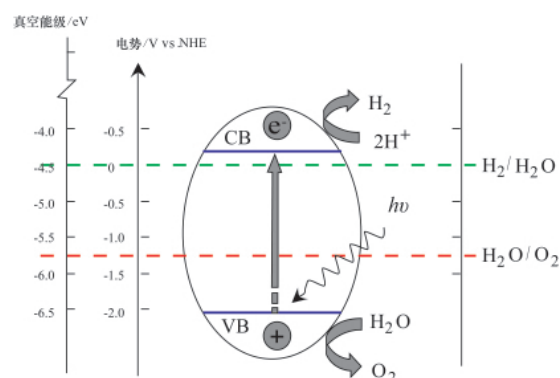


图2 TiO₂光催化分解水机制

Fig. 2 Mechanism of photocatalytic water splitting by TiO₂

同时满足这3个方面的条件对光催化材料来说是非常苛刻的要求。以TiO₂为代表的传统光催化材料,由于禁带宽度较大,只能利用地表阳光中占总能量4%的紫外光,太阳光利用率低。为了突破光催化效率低下的困境,科研工作者做了大量工作。尽管各个方面都已经取得一定进展,但是要实现利用太阳光作为唯一能量来源自发高效地进行光解水制氢反应,仍然面临着巨大挑战。

2 光解水制氢关键材料与技术

提高太阳光分解水制氢效率的关键,在于找到可见光响应、高效、稳定的半导体光催化材料和构筑适于实际生产利用的光解水反应体系两个方面。科学家们主要从4条路径——新型光催化材料研发、共催化复合体系构筑、纳米形貌调控、器件化设计,努力提升材料的光催化性能。并且,从模拟自然光合作用(人工树叶)、光解海水等方面优化设计新型光催化制氢体系。

2.1 新型光催化材料

新型光催化材料的研发重点考虑光解水制氢对材料的两个要求:(1) 有效吸收可见光;(2) 满足光催化分解水的热力学要求。第一代光催化材料的研究主要围绕TiO₂展开,重点研究光解水反应机制,以及如何拓宽TiO₂的应用范围^[9,10]。由于TiO₂的宽禁带结构(能带带隙宽度>3.0eV),其仅能够吸收短波长的紫外光。科学家们在第二代光催化材料研发中,通过元素掺杂等实验,试图拓宽其光谱响应范围^[11];同时,在常规半导体材料中寻找TiO₂的替代材料,如WO₃^[12],SrTiO₃^[13]等。2001年,科学家首次找到了能在可见光照射下催化全光

解水的材料 $\text{NiO}/\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, 但该复合氧化物电极的量子效率只有 0.66%^[14]。从此,新型光催化材料的探索进入了一个新的发展阶段,即利用能带工程调控半导体的导带和价带,将实验探索和理论模拟相结合,深入理解半导体能带的调控机制,不断提高可见光催化反应的效率^[15]。除了 Fe_2O_3 ^[16]、 BiVO_4 ^[17] 等金属氧化物半导体材料外,近年来科学家们还开发出具有可见光响应活性的新型光解水催化材料,如 Ta_3N_5 ^[18,19]、 TaON ^[20,21]、 C_3N_4 ^[22] 等。

实施能带工程改变能级结构可通过调整价带、导带位置,或连续调整能级结构来实现,通常有 3 个方向:掺杂金属元素以形成新的供体能级;掺杂电负性比 O 低的非金属元素,如 C、N 等提高价带电位;用宽、窄带隙的半导体形成固体来减小禁带宽度。近年来,不同元素的共掺杂和固溶反应合成得到了广泛的研究和应用。值得指出的是,最近报道的 Ag_3PO_4 半导体能够吸收可见光将水氧化,反应量子效率可达 90%,已接近自然光合作用初始过程的量子效率水平^[15,23]。

当前,研发新型光催化材料所面临的主要挑战是在新材料研发过程中如何平衡有效的可见光吸收和保持足够高的光解水氧化还原电位——减小禁带宽度有利于吸收可见光,但是电位的降低不利于氧化还原反应的进行和催化效率的提高。

2.2 共催化复合体系

光催化分解水包括光电转换、电荷迁移、表面/界面反应等过程,单一组成结构的光催化材料很难同时满足各个过程的要求。因此科学家们发展了光解水制氢的第二条路径——构筑共催化复合体系。该路径的着力点是实现光生电荷的有效分离和快速迁移。

第一代共催化复合体系主要研究贵金属-半导体复合体系,如将 Pt、Au 等助催化剂沉积到光催化剂表面,极大地加快了 H_2 的生成反应。合适的助催化剂可以作为氧化或还原的活性中心存在于光催化剂的表面,能够降低氧化或还原的过电位,有效提升光解水制氢效率。常见的助催化剂除了贵金属外,还有 RuO_2 、 NiO 等。

在此基础上发展起来的第二代技术主要构建半导体-半导体复合纳米结构。不同半导体接触界面可形成“结”,在结的两侧由于其能带结构等性质不同,产生空间电势差(或形成内建电场)。这种空间电势差的存在有利于光生电子-空穴的分离。例如,有研究发现 $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{TiO}_2(\text{rutile})$ 光催化剂表面异相结可显著提高光催化活性^[24]。借鉴半导体异质结概念,在纳米 CdS 表面上组装纳米 MoS_2 , 所得 MoS_2/CdS 复合光催化剂的产氢活性比单独的 CdS 高出 30 倍以上^[25]。进一步研究还发现,在 CdS 表面负载 Pt 和 PdS 分别作为还原和氧化助催化剂,组成三元催化剂(Pt-PdS/CdS)时,仅分别需要 0.3% (质量分数)和 0.13% (质量分数)的负载量便可以获得 93% 的产氢量子效率(图 3)^[26]。

共催化复合体系的构建尚需解决两种不同半导体材料的牢固结合和有效耦合问题,需要深入理解复合界面的电子

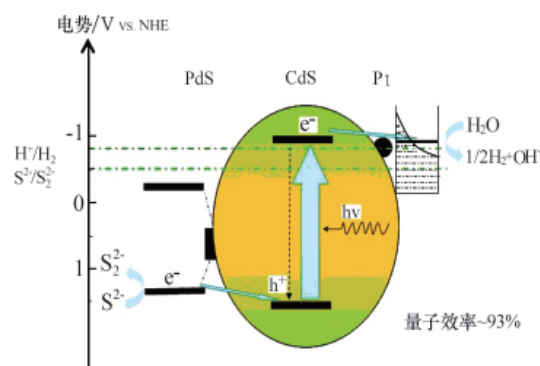


图 3 Pt-PdS/CdS 三元催化剂产氢过程示意
Fig. 3 Scheme of hydrogen production with Pt-PdS/CdS three-component photocatalyst

转移机制,阐明光生电子-空穴的激发、分离、复合及传输等在耦合反应中的规律。

2.3 纳米形貌调控

光解水制氢反应与光催化材料的表面性质密切相关。表面能和表面吸附性质决定了表面/界面电子转移和能量转换,影响表面氧化还原反应的选择性、速率和过电位等。近 10a 来,科学家们开始关注通过调控光催化材料表面形貌,制备低维纳米结构,提高光解水制氢的效率。

通常认为,高的表面能可以产生高的催化活性。比如,锐钛矿型 TiO_2 的两种主要晶面{001}和{101}的表面自由能分别为 0.90 和 $0.44\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。对电子结构的计算结果表明,{001}面上高密度的不饱和 Ti5s 及其特殊的电子结构,可增强 TiO_2 的光反应活性^[27,28]。但是,使更多高表面能的晶面裸露在催化材料表面并保持稳定,是一个极具挑战性的课题。自从有报道使用 HF 作为形貌控制剂制备具有高比例{001}晶面的锐钛矿型 TiO_2 单晶以来,晶面工程日益受到研究者的重视^[29,30]。在普遍采用的湿化学方法中,通过调节溶液中的溶剂、杂质和添加剂可以控制最终晶体的形貌。目前,对于晶面控制的研究已经由最初的 TiO_2 扩展到其他金属氧化物光催化材料。

一维纳米结构与同类块体材料相比,具有独特的电学、光学和化学属性,如,具有电荷定向迁移、光吸收增强、过电位降低等特点,因而可通过催化材料的微观结构设计来优化光催化反应。例如,近年来出现的高有序氧化物纳米管阵列光电材料可引导电子在轴向上运动,为光生电荷转移提供便捷路径,载流子寿命相对于纳米颗粒提高至少了一个数量级^[31,32]。同时阵列结构可增加参与反应的活性面积,增强对光的吸收,并使电荷在尖端富集提高化学电位。最近报道的硅线析氢光阴极具有垂直对齐的阵列结构,能够显著增强光吸收和载流子收集,可以实现利用低成本、低纯度的半导体材料获得高的太阳光能量转换效率^[33-36]。此外,有科学家在 Si 纳米线上再垂直生长 InGaN 纳米阵列,组装成多级纳米阵列复合结构(图 4)^[37]。研究发现,其在可见光照射下光解水效率大大提高,光电流是在平面 Si 基底上生长 InGaN 纳米阵列的 5 倍。

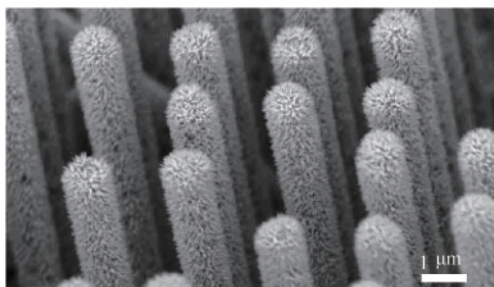


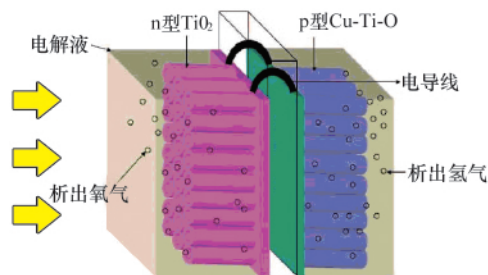
图4 Si/InGaN核-壳多级纳米线阵列

Fig. 4 Si/InGaN core-shell hierarchical nanowire arrays

2.4 器件化设计

在微观结构控制的基础上,可根据光解水材料的要求,结合半导体光催化剂能带结构理论设计更为复杂的光解水集成器件。集成器件化设计在未来材料利用中占有重要位置,纳米尺度范围内的光电化学多级催化结构设计为高效太阳光分解水开拓了新的发展路径。

结合日益成熟的电解水技术,设计光电催化混合结构,可以解决单一催化结构光生载流子复合率高、反应过电位高等诸多问题。同时,实现析氢、析氧反应在不同部位生成,可有效避免逆反应发生,便于气体分类收集,如图5所示^[38]。

图5 以n型TiO₂和p型Cu-Ti-O纳米管阵列光电极为例的光解水器件示意图Fig. 5 Photocatalytic device assembled with n-type TiO₂ and p-type Cu-Ti-O nanotube array films

此外,还可结合多种新型功能材料,进行复杂的器件化设计。例如,将压电陶瓷应用于水电解制氢装置中,通过用压电陶瓷在电极表面发生轻微超声震荡的方式使新生成的H₂和O₂快速脱离电极表面,可以降低反应过电压,达到提高能源转换效率和增加产气速度的效果^[39]。

2.5 光解水反应体系

在以上发展路径的基础上,优化光解水反应体系能够进一步提高光解水制氢效率。太阳光分解水的反应系统主要分为两种方式。第一种是直接将光催化剂均匀分散于水中,在光照条件下反应以化学计量比(2:1)析出H₂和O₂。虽然这种方式简单方便,但在气体析出过程中易产生严重复合,而且混合的气体不利于应用,且具有爆炸性。第二种是采用光电化学池的形式,将析氢和析氧的电极分别作为光电化学池

的阴极和阳极,反应在不同部位进行,中间可使用隔膜进行隔离,不仅可有效避免逆反应发生,还便于气体收集。

光生空穴和光生电子在几个皮秒之内即能发生复合,光解水反应中往往采用添加牺牲剂的方法提高反应效率。牺牲剂的作用是不可逆地消耗光生载流子,降低界面光生载流子复合率,从而单方面增强光催化作用。牺牲剂包括电子给体和电子受体两种类型。电子给体具有还原性,可捕获光生空穴,提高析氢效率;而电子受体则对应地具有氧化性,可消耗光生电子,从而提高析氧效率。水中的常见污染物如甲醛、甲酸、糖类等均是效果良好的空穴牺牲剂,因而可在制氢的同时,对废水进行同步光降解除污,达到制氢和净化水质的双重目的^[40]。

通过模拟绿色植物光合作用过程中Z型系统(Z-scheme system),在光解水制氢反应中采用分级的方式构成复合体系——Z型光解水反应体系,可以提高对可见光的吸收和催化反应的效率^[41]。原理如图6所示,催化剂a、b受光激发形成电子-空穴对,催化剂a的导带位置较高,光生电子可将H⁺还原为H₂;催化剂b的价带位置较低,光生空穴则与H₂O反应产生O₂;通过氧化还原电对连接两个不同的反应单元,实现体系的电荷平衡,使反应可循环往复地进行。但目前对Z型光解水制氢体系的相关研究有限,所获得效率普遍偏低^[40-42]。一个重要原因是系统生成相同量的H₂所需的光子数是传统一段式光解水所需光子数的两倍,而且,部分能量损耗在氧化还原电对的循环反应中。近年来,Nocera等^[43-45]提出的由三结无定形硅太阳能电池、析氢催化剂(NiMoZn合金)和析氧催化剂(CoPi,磷酸钴析氧化合物)组成的“人工树叶”,为实现人工光合作用高效光解水提供了一种新的可能途径。其中,CoPi具有树叶光系统II中析氧化合物的结构和功能属性,可以在室温下自然水中工作。该“人工树叶”的整体太阳能燃料转化效率可以达到4.7%。

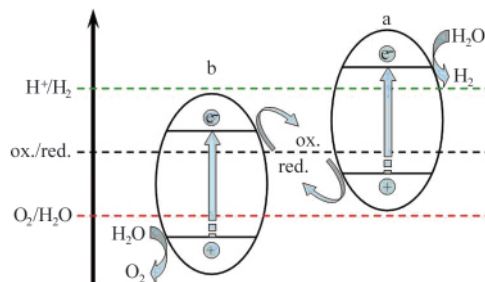


图6 光催化分解水Z型反应体系

Fig. 6 Z-scheme system for water splitting

此外,地球上93%的水储存在海洋和咸水湖中,研究如何利用大量存在的海水制氢意义深远。海水与纯水最大的区别在于海水中含有许多种类的溶解性无机离子。对于光解海水制氢,其中的核心问题包括:(1)可高效反应的光解纯水制氢体系是否同样适用于光解海水;(2)海水中所含成分对反

应影响如何,可否进一步提升效率。研究表明,天然海水不经淡化或纯化处理可直接用于光催化分解水制氢反应,但海水中所含成分对光解水反应存在着复杂影响^[46,47]。盐离子可改变光催化剂的表面带电状态及发生水合作用,不同盐离子含量、pH 值及外添加物等条件对反应均有影响。要真正实现适用于实际的光解海水制氢,仍需进行大量基础研究。深入理解天然海水中各成分在不同的反应条件下的作用机制将有助于光解海水体系的设计。

光催化材料的稳定性是太阳光分解水实际利用中必须考虑的一个重要因素。在光解水过程中,一些光催化材料容易发生光腐蚀,即被光生载流子所氧化。例如,光生空穴倾向于将 CdS 氧化生成 Cd^{2+} 和 S,将 ZnO 氧化生成 Zn^{2+} 和 O_2 等^[48]。光腐蚀是窄禁带半导体材料面临的主要问题。这类材料,如 Cu_2O 、TaON 等,能够响应可见光,但在光催化过程中容易发生光腐蚀。近年来,科学工作者提出了多种提高光催化剂光稳定性的方法,如,将助催化剂高度分散在光阴极材料表面^[2],与稳定性好的光催化材料复合/混合^[38],表面覆盖稳定性好的半导体材料薄膜^[49,50],等等。

3 展望

可以预见,通过太阳光的直接作用高效分解水制备洁净的氢气,将从根本上解决能源问题,并彻底改善能源利用过程对环境的破坏,实现人类的终极能源梦想。要实现利用太阳光作为唯一能量来源自发高效地进行光解水制氢反应,仍面临着巨大挑战。科学家们从光催化材料研发、共催化复合体系构筑、纳米形貌调控、器件化以及构筑新型制氢体系等多个方面开展研究,重点突破,努力提高光解水制氢效率。综合对比不同路径,光催化材料的纳米形貌调控和集成器件化设计能够结合其他路径的优点,是未来太阳光催化分解水技术的重要研究方向。同时,只有深入理解光解水反应机理,探明光催化材料的光吸收、光生电荷激发、迁移、界面转移及氧化还原反应机制,才能从根本上找到优化材料设计及提高制氢效率的新方法。相信经过不断努力,不久的将来,人类终能实现这一完美的能源梦想。

参考文献 (References)

- [1] Hardy D R, Rath B B, Marder J. Powering the future: Advanced coal combustion technologies[J]. *Advanced Materials Progresses*, 2007, 165(4): 30–33.
- [2] Rath B B, Marder J. Powering the future: Power from sunlight: photovoltaics[J]. *Advanced Materials Progresses*, 2007, 165(5): 62–64.
- [3] BP 公司. BP 世界能源统计年鉴(2012)[R/OL]. 2012, 43. [2013–02–17]. <http://www.doc88.com/p-975854588099.html>.
BP corporation. BP Statistical Review of World Energy (2012) [R/OL]. 2012, 43. [2013–02–17]. <http://www.doc88.com/p-975854588099.html>.
- [4] 郭烈锦, 刘涛, 纪军, 等. 利用太阳能规模制氢[J]. *科技导报*, 2005, 23(2): 29–33.
Guo Liejin, Liu Tao, Ji Jun, et al. *Science & Technology Review*, 2005, 23(2): 29–33.

- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [6] Lewis N S. Light work with water[J]. *Nature*, 2001, 414(6864): 589–590.
- [7] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展 [J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2285–2302.
Wen Fuyu, Yang Jinhui, Zong Xu, et al. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(11): 2285–2302.
- [8] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 338–344.
- [9] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 735–758.
- [10] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388(6641): 431–432.
- [11] 张文彬, 何明兴, 李新军. 纳米 TiO_2 可见光响应研究进展 [J]. *科技导报*, 2007, 25(5): 72–78.
Zhang Wenbin, He Mingxing, Li Xinjun. *Science & Technology Review*, 2007, 25(5): 72–78.
- [12] Reiche H, Dunn W W, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on TiO_2 and WO_3 powders [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979, 83: 2248–2251.
- [13] Wagner F T, Somorjai G A. Photocatalytic hydrogen production from water on Pt-free $SrTiO_3$ in alkali hydroxide solutions [J]. *Nature*, 1980, 285(5766): 559–560.
- [14] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. *Nature*, 2001, 414(6864): 625–627.
- [15] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229–251.
- [16] Zhong D K, Gamelin D R. Photoelectrochemical water oxidation by cobalt catalyst ("Co-Pi")/ $\alpha-Fe_2O_3$ composite photoanodes: Oxygen evolution and resolution of a kinetic bottleneck[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4202–4207.
- [17] Pilli S K, Furtak T E, Brown L D, et al. Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped $BiVO_4$ photoelectrodes for solar water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12): 5028–5034.
- [18] Hitoki G, Ishikawa A, Takata T. Ta_3N_5 as a novel visible light-driven photocatalyst ($\lambda < 600\text{nm}$)[J]. *Chemistry Letters*, 2002, 31(7): 736–737.
- [19] Ma S S K, Hisatomi T, Maeda K, et al. Enhanced water oxidation on Ta_3N_5 photocatalysts by modification with alkaline metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(49): 19993–19996.
- [20] Hitoki G, Takata T, Kondo J N, et al. An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500\text{nm}$)[J]. *Chemical Communications*, 2002, 16: 1698–1699.
- [21] Higashi M, Domen K, Abe R. Highly stable water splitting on oxynitride TaON photoanode system under visible light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(16): 6968–6971.
- [22] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76–80.
- [23] Yi Z, Ye J, Kikugawa N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 559–564.
- [24] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766–1769.

- [25] Zong X, Yan H, Wu G, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(23): 7176–7177.
- [26] Yan H, Yang J, Ma G, et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 266(2): 165–168.
- [27] Yu J, Fan J, Li K. Anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets: Improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(10): 2144–2149.
- [28] Pan J, Liu G, Lu G Q, et al. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(9): 2133–2137.
- [29] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. *Nature*, 2008, 453(7195): 638–641.
- [30] Liu G, Yu J C, Lu G Q, et al. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: Motivations, advances and unique properties [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6763–6783.
- [31] Shankar K, Basham J I, Allam N K, et al. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(16): 6327–6359.
- [32] Liao J J, Lin S W, Zhang L, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3-D nanotube arrays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(1): 171–177.
- [33] Boettcher S W, Spurgeon J M, Putnam M C, et al. Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes [J]. *Science*, 2010, 327(5962): 185–187.
- [34] Boettcher S W, Warren E L, Putnam M C, et al. Photoelectrochemical hydrogen evolution using Si microwire arrays[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1216–1219.
- [35] Oh I, Kye J, Hwang S. Enhanced photoelectrochemical hydrogen production from silicon nanowire array photocathode[J]. *Nano Letters*, 2011, 12(1): 298–302.
- [36] Warren E L, McKone J R, Atwater H A, et al. Hydrogen-evolution characteristics of Ni-Mo-coated, radial junction, n⁺p-silicon microwire array photocathodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9653–9661.
- [37] Hwang Y J, Wu C H, Hahn C, et al. Si/InGaN core/shell hierarchical nanowire arrays and their photoelectrochemical properties[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1678–1682.
- [38] Mor G K, Varghese O K, Wilke R H T, et al. P-type Cu-Ti-O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 1906–1911.
- [39] 李建保, 孙格靓, 黄勇, 等. 一种高效的电解槽及其燃水器: 中国, ZL01144510.6[P]. 2002–08–14.
Li Jianbao, Sun Geliang, Huang Yong, et al. An efficient electrolytic cell and its water heater: China, ZL01144510.6[P]. 2002–08–14.
- [40] 李国防, 曹广秀, 赵彦保. TiO₂光催化分解水制氢研究进展 [J]. *化学通报*, 2008, 71(9): 672–678.
Li Guofang, Cao Guangxiu, Zhao Yanbao. *Chemistry*, 2008, 71(9): 672–678.
- [41] Higashi M, Abe R, Takata T, et al. Photocatalytic overall water splitting under visible light using ATaO₃N (A=Ca, Sr, Ba) and WO₃ in a IO³⁻/I⁻ shuttle redox mediated system [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1543–1549.
- [42] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction using a WO₃ suspension catalyst and an Fe³⁺/Fe²⁺ redox system [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 277(4): 387–391.
- [43] Kanan M W, Nocera D G. *In situ* formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺[J]. *Science*, 2008, 321(5892): 1072–1075.
- [44] Kanan M W, Surendranath Y, Nocera D G. Cobalt-phosphate oxygen-evolving compound[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 109–114.
- [45] Nocera D G. The artificial leaf [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(5): 767–776.
- [46] Luo W, Yang Z, Li Z, et al. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4046–4051.
- [47] Li Y, He F, Peng S, et al. Photocatalytic H₂ evolution from NaCl saltwater over ZnSi_{1-0.5}O₄(OH)₂-ZnO under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10565–10573.
- [48] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253–278.
- [49] Paracchino A, Mathews N, Hisatomi T, et al. Ultrathin films on copper (i) oxide water splitting photocathodes: A study on performance and stability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8673–8681.
- [50] Zhong M, Li Y, Yamada I, et al. ZnO-ZnGa₂O₄ core-shell nanowire array for stable photoelectrochemical water splitting[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5): 1509–1514.

(责任编辑 吴晓丽)



《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。