

双碳目标下太阳能制氢技术的研究进展

安攀^{†,a} 张庆慧^{†,b} 杨状^a 武佳星^a 张佳颖^a
王雅君^{*,a} 李宇明^a 姜桂元^a

(^a 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室 北京 102249)

(^b 国家知识产权局专利局 北京 100000)

摘要 “双碳目标”的实现需要精准的政策引导和开发可替代的清洁能源。近年来,氢能由于具有来源丰富、热值高、清洁低碳、应用场景多样等特点,受到了学者们越来越多的关注。在传统制氢技术中,化石燃料制氢技术应用最为广泛,但其制氢反应过程造成的能耗和温室气体排放量较大。而光催化分解水制氢技术是将太阳能转换为氢能,将太阳能以化学能的形式储存起来,这样不仅能利用太阳能制取氢气,而且可以将氢气与 CO₂ 结合起来生产高附加值的化学品,在减少碳排放的同时,实现碳氢资源的综合利用。综述了可实现太阳能制氢的光催化制氢(PC)、光电催化制氢(PEC)和光伏电催化耦合制氢(PV-EC)技术的研究进展,阐释了相关技术的基本原理,介绍了制氢技术中的关键材料,对三种制氢技术发展过程中太阳能制氢(STH)转化效率、材料稳定性的相关研究进行了详细总结。最后对三种太阳能制氢技术面临的关键挑战和未来发展方向进行了探讨和展望。

关键词 太阳能; 氢能; 光催化; 光电催化; 光伏电催化

Research Progress of Solar Hydrogen Production Technology under Double Carbon Target

An, Pan^{†,a} Zhang, Qinghui^{†,b} Yang, Zhuang^a Wu, Jiaying^a Zhang, Jiaying^a
Wang, Yajun^{*,a} Li, Yuming^a Jiang, Guiyuan^a

(^a State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249)

(^b China National Intellectual Property Administration, Patent Administration, Beijing 100000)

Abstract The achievement of the “double carbon target” requires precise policy guidance and the development of alternative clean energy. In recent years, hydrogen energy has attracted more and more attention due to its rich sources, high heating value, low-carbon, and diverse application scenarios. Among the traditional hydrogen production technologies, fossil fuel hydrogen production technology is the most widely used, but the larger energy consumption and greenhouse gas emission are caused by its hydrogen production reaction process. Photocatalytic water splitting can transfer solar energy to hydrogen, which can store solar energy in the form of chemical energy. This strategy not only can utilize solar energy to generate hydrogen, but also can combine hydrogen with CO₂ to produce high-value chemicals. Moreover, this technology can reduce carbon dioxide emissions and realize the comprehensive utilization of hydrocarbon resources. The research progress of photocatalytic (PC) hydrogen production, photoelectrocatalytic (PEC) hydrogen production and photovoltaic electrocatalytic (PV-EC) hydrogen production are reviewed. The basic principles of related technologies are explained, and the key materials in hydrogen production technology are introduced. The related researches of solar to hydrogen (STH) conversion efficiency and material stability are summarized in detail during the development of three hydrogen production technologies. Finally, the key challenges and future development directions are discussed and prospected for the three solar hydrogen production technologies.

Keywords solar energy; hydrogen energy; photocatalysis; photoelectrocatalysis; photovoltaic electrocatalysis

1 引言

2020年9月,在第75届联合国大会上,我国提出了

2030年前碳排放达到峰值、2060年前实现碳中和的“双碳目标”,体现了在应对气候变化问题上我国的大国担

* E-mail: wangyajun@cup.edu.cn

† These authors contributed equally to this work.

Received August 19, 2022; published November 2, 2022.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFC1904500), National Natural Science Foundation of China (Nos. 52270115, 21777080), Science Foundation of China University of Petroleum (Beijing) (No. 2462019QNXZ05) and State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing).

项目受国家重点研发计划(No. 2019YFC1904500)、国家自然科学基金(Nos. 52270115, 21777080)、中国石油大学(北京)科学基金(No. 2462019QNXZ05)和中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室自主项目资助。

当和为人类绿色发展做贡献的坚定决心^[1-2]。“双碳目标”的提出展现了我国的气度和雄心,但是我国现在仍然是发展中国家,要在将来不到 10 年的时间里做到碳达峰,再用 30 年实现碳中和,这对我们来说无疑是一项巨大的挑战。我国想要实现“双碳目标”,不仅需要碳排放上的精准引导政策^[3],更需要发展先进的科技和开发可替代的清洁能源。氢能和太阳能是被人们寄予厚望的新型能源,氢能具有来源丰富、热值高、清洁低碳、应用场景多样的特点^[4]。目前,可实现太阳能制氢的转化技术主要包括三大类:光催化分解水制氢技术(PC)^[5]、光电催化分解水制氢技术(PEC)^[6]和光伏电催化分解水制氢技术(PV-EC)^[7]。在本综述中,详细地介绍了光催化、光电催化和光伏电催化分解水制氢技术的基本原理,列举了这三类太阳能制氢技术的关键材料,并对未来太阳能制氢技术的发展趋势进行了展望。

2 光催化分解水制氢技术

光催化技术可以直接利用太阳光子的能量,降低一些化学反应需要的严苛条件,使本来难以发生的化学反应在相对温和的条件下即可进行。1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了二氧化钛单晶表面在紫外光照射下的光分解水现象,开启了光催化研究的热潮。光催化技术作为一项节能环保的技术,在环境治理领域也得到了广泛的研究和应用^[8-10]。光催化反应是一个物理化学过程,包括在光源的辐照激发下,作为光催化剂的半导体材料产生光生电子和空穴对,光生电荷分离并迁移至材料的表面即催化剂与反应环境的界面进一步发生化学反应,光生空穴具有氧化能力可用于分解水产生氧气,光生电子具有还原能力可用于分解水产生氢气。

2.1 光催化分解水制氢基本原理

在太阳能光催化分解水制氢方面,主要利用的是光生电子的还原性。光催化分解水的基本过程如图 1,半导体光催化主要涉及三个过程:(1)光吸收与激发,(2)光生电子和空穴的分离与迁移,(3)表面催化反应。半导体材料受到太阳光辐照后,当光子的能量大于或等于材料的禁带宽度(也称带隙, E_g)时,位于价带上的电子就会被激发,跃迁至半导体材料的导带上,而在价带上留下空穴,这样就形成了光生电子与空穴对。光生电子与空穴对有一部分重新结合称为再复合过程,这个过程会以热或发光的形式释放出能量。而另一部分会分离并迁移至半导体的表面上,光生空穴参与氧化反应,而光生电子则参与还原反应,也就是太阳能光催化分解水制氢的反应。图 1 中 $h\nu$ 为入射光子能量。其中 h 为普朗克常量($h=6.63\times 10^{-34}$ J·s), ν 为电磁辐射频率; E_g 为导带的最低点和价带的最高点之间的能量差。这其中决定光解水制氢反应能否发生的关键因素是半导体材料的能带结构是否合适,若要使水发生氧化反应生成氧气,半导体

材料价带顶电位需比 O_2/H_2O 的氧化电势($\varphi(O_2/H_2O)$)更正;若要使水发生还原反应生成氢气,半导体材料导带底电位需比 H^+/H_2 的还原电势($\varphi(H^+/H_2)$)更负^[11-12]。由此可知,如果要实现全水分解反应,那么半导体的带边位置就要横跨水的氧化还原电势。但在实际分解水的过程中,由于过电位存在,半导体材料的禁带宽度一般需要大于 1.8 eV^[13],并且导带底及价带顶需要满足水分解所需要的热力学条件,这样才能发生光催化水分解的反应。

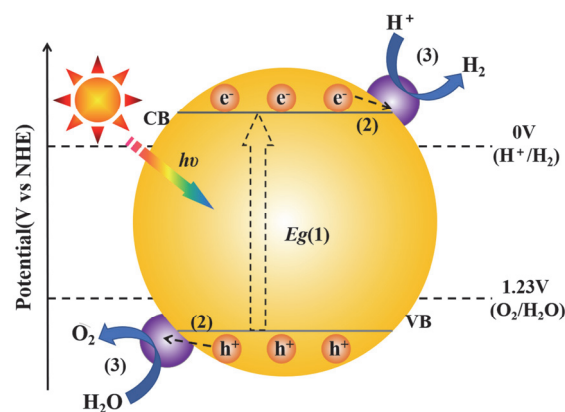


图 1 光催化分解水的基本过程

Figure 1 The schematic diagram of photocatalytic water splitting

在光催化分解水的过程中,光生电子俘获 H^+ 产生氢气,而光生空穴俘获 OH^- 产生氧气,或者在反应过程中通过添加牺牲剂用于捕获空穴^[14]。光催化分解水反应中,存在光生电子与空穴对复合率高、产生 H_2 效率低的问题,研究者们常通过添加助剂的方式(如 Rh ^[15], Pt ^[16], Ni ^[17]等),来提高光解水制氢的效率,助剂的主要作用是降低反应过电位和提供新的光生电子转移路径,提高光生电子和空穴对的分离效率,促进催化系统中的析氢反应。牺牲剂可以提供电子给体以捕获光生空穴,促使光生电荷的分离,进而提高光催化剂制氢效率。

2.2 光催化分解水制氢材料

2.2.1 紫外光响应型光催化材料

紫外光响应型的光催化分解水制氢材料主要为钛的化合物,如二氧化钛、钛酸盐和钙钛矿等。二氧化钛(TiO_2)是最早被人们发现的可以用于光催化分解水制氢的材料^[18]。因为 TiO_2 具有半导体的性质,在紫外光的激发下可以实现电子从价带至导带的跃迁,可以很好地吸收紫外光并产生光催化活性。自 20 世纪 70 年代光催化现象被发现以来, TiO_2 因为其具有高活性、高稳定性、无毒、价格低廉等特点,是人们研究最多最广泛的光催化材料。 TiO_2 的三种晶型分别是:锐钛矿相、金红石相和板钛矿相,其中光催化活性最高的为锐钛矿相 TiO_2 。然而,由于 TiO_2 的禁带宽度约为 3.2 eV,这种带隙结构决定了其只能对紫外光进行响应,因此研究者们经常采用不同的方法对其进行改性,如贵金属沉积、半导体复

合、无机离子掺杂、光敏化和缺陷调控等^[4], 以此来扩展 TiO_2 的光谱响应范围, 同时也提高光生电子与空穴对的分离效率, 进而提高光催化分解水制氢效率。

2.2.2 可见光响应型光催化材料

由于太阳光中的主要成分为可见光, 能量约为太阳光能量的 43%, 而紫外光只占据很小一部分约为 5%, 如图 2 所示^[19]. 因此开发可见光响应型的光催化剂是实现太阳能有效利用的关键. 可见光响应型的光催化分解水的制氢材料主要有硫化物(CdS 、 CoS 、 MoS_2 等^[20])、铋基含氧酸盐(BiOX ($X=\text{Cl}$, Br , I)等^[21])、层状金属复合氧化物、氮氧化物以及有机金属络合物和共价有机聚合物^[22]等。

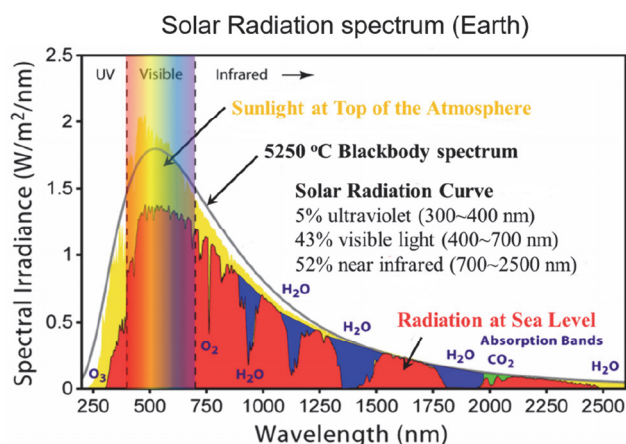


图2 太阳辐射到地球表面的光谱
Figure 2 Spectrogram of solar radiation on the earth's surface

近年来, 硫化镉(CdS)因其优异的可见光响应和较窄的带隙结构等优点, 受到了越来越多学者们的关注, 这使其成为最具有开发潜力的光催化材料之一. 不过, CdS 仍然存在光生载流子复合率高, 产 H_2 速率低的缺点, 因此需要对其进行改性. 本课题组制备了 Bi 、 Co 、 Zn 、 Ti 、 Cd 等金属掺杂的碳量子点(M-CDs), 将其作为助催化剂与 CdS 复合, 考察其光催化产 H_2 的活性^[23]. 图 3a、3b 表示的是 CdS 和 Bi-CDs/CdS 复合材料的透射电子显微镜(TEM)图像. Bi-CDs 均匀分散在 CdS 纳米线上, 与 CdS 纳米线形成紧密的界面. 我们发现金属掺杂碳量子点可以有效提高 CdS 的产 H_2 活性, 其中 Bi-CDs/CdS 的产 H_2 活性最高, 大约是纯 CdS 产氢活性的 5.2 倍, 是纯 CDs/CdS 的 1.9 倍(图 3c), 并且拥有良好的光催化稳定性(图 3d). 此外, 我们也引入了具有大比表面积 of 金属有机框架($\text{Metal Organic Frameworks}$, MOFs)材料 $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 作为金纳米粒子分散生长的基质, 在金纳米粒子上选择性包覆 CdS , 成功构建出 Au@CdS/MIL-101 异质结构, 使得 CdS 的产氢活性得到大幅度提升^[24].

铋(Bi)是自然界中唯一具有低毒性和低放射性的重金属元素, 堪称“绿色元素”. 我国铋资源储量位居世界第一位, 占世界总储量的 70% 以上, 因此开展铋基半

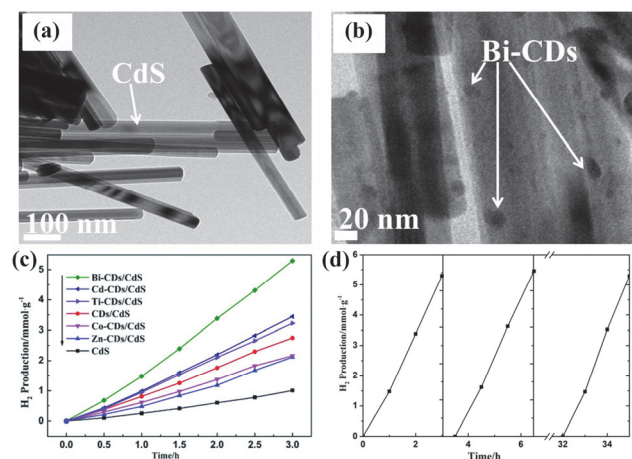


图3 (a) CdS TEM 照片; (b) Bi-CDs/CdS TEM 照片; (c) 可见光下不同金属掺杂 CDs/CdS 的产氢活性图; (d) 可见光下 Bi-CDs/CdS 的产氢稳定性

Figure 3 (a) TEM image of CdS ; (b) TEM image of Bi-CDs/CdS ; (c) H_2 evolution profiles of different metals doped CDs/CdS under visible light irradiation; (d) H_2 evolution stability of Bi-CDs/CdS under visible light irradiation

导体材料的研究是至关重要的. BiOX ($X=\text{Cl}$, Br , I)是一种三元结构半导体材料, 具有高度各向异性, 是 Sillén 家族中最简单的成员之一, 通式为 $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ ^[25]. 近十年来, BiOX 光催化纳米材料作为用于能量转换和环境治理的高效光催化剂引起了人们极大的兴趣. 如图 4 所示, 有关用于光解水的铋基光催化剂的相关出版物总体呈增长趋势(根据 2012 年至 2021 年的 ISI Web of Science).

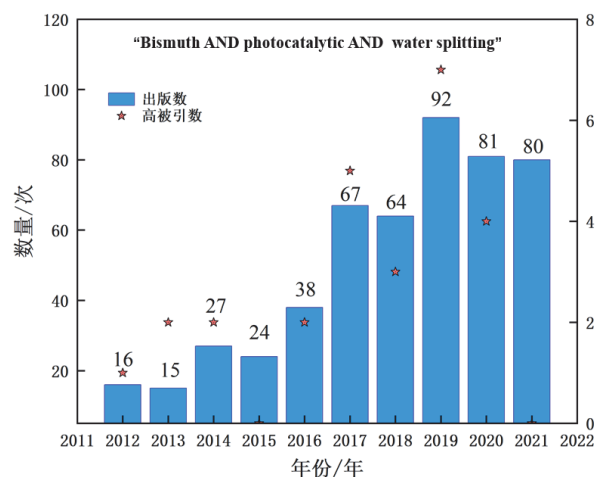


图4 近十年关于光解水铋基光催化剂的出版物数量统计图
Figure 4 Statistics of publications on Bismuth-based photocatalysts for photocatalytic water splitting in recent ten years

铋基含氧酸盐一般都具有较小的带隙, 可以吸收太阳光中的可见光部分, 因此提升了太阳光的利用率. 铋基含氧酸盐具有种类较多、性能容易调控、制备简单和造价低廉等优势. BiOX 具有许多不同的晶面, Shi 等^[26-27]发现 $\text{BiOBr}\{001\}$ 在制氢和析氧反应中表现出

显高于 BiOBr-{010}的光催化活性。由于晶面之间的差异,这些晶面产生的自由基可能是多样的。与此同时,BiOX 的三维结构对其光催化产氢活性也有着至关重要的影响。Mi 等^[28]通过简单的水热过程成功地将 Fe(III)引入二维 BiOCl 超薄纳米片中,Fe(III)掺杂和表面接枝导致 BiOCl 导带底下移 0.58 eV,将紫外光吸收区域扩展到可见光区域,并促进了可见光照射下的界面电荷转移。同时,Fe(III)改性在超薄纳米片表面引入了独特的活性位点,促进了表面反应。Fang 等^[29]采用溶剂热法制备了具有空心微球结构的 Pt/g-C₃N₄/BiOBr 异质结光催化剂,Pt/g-C₃N₄/BiOBr 的析氢速率为 361 μmol/(g·h),是 g-C₃N₄ 的 2.7 倍,并且该过程是通过双电子途径(2H₂O→H₂+H₂O₂)进行的。S 型异质结的构建和 Pt 的表面等离子共振效应(Surface Plasmon Resonance, SPR)可以在满足能带位置的同时,生成 H₂ 和 H₂O₂。Di 等^[30]提出了一种具有表面缺陷的单晶胞 Bi₃O₄Br 纳米片,通过同时促进体相电荷和表面电荷分离来提高光催化效率。具有富缺陷单晶胞 Bi₃O₄Br 纳米片的光催化分解水制氢活性较块状 Bi₃O₄Br 提高了 4.9 倍。

近年来,人们已经做了大量的工作来研究层状金属复合氧化物的光催化性能,例如铌酸盐、钽酸盐和铋酸盐等。铌酸盐主要有 K₄Nb₆O₁₇^[31]、K₆Nb_{10.8}O₃₀^[32]以及 KNb₃O₈^[33]等。K₄Nb₆O₁₇是由 NbO₆八面体单元经氧原子连接形成的二维层状结构。由于其禁带宽度较大,只能吸收紫外光,为了拓展其可见光响应范围,Lin 等^[31]通过两步固相反应成功将氧化镍纳米团簇插入层状铌酸钾中,通过紫外-可见光谱发现插层化合物的光吸收带边发生了明显的红移,使催化剂在可见光照射下具有了光催化分解水活性。Unal 等^[34]通过静电自组装方法将 Ru(bpy)₃²⁺插入到 K₄Nb₆O₁₇结构的夹层中,插层化合物的光吸收带边从铌酸盐的 330 nm 红移至 600 nm,在甲醇溶液中表现出了较强的析氢能力。Tian 等^[35]以草酸铋为前驱体,通过聚合络合法制得了 K₄Ce₂Nb₁₀O₃₀光催化剂。在可见光下(λ>400 nm),该样品表现出比高温固相样品更加优异的光催化分解水活性,并且在紫外光下(λ>300 nm)可实现全分解水。这主要归因于该催化剂小(20~50 nm)的尺寸、均匀的形貌以及较高的比表面积。钽酸盐主要有 InTaO₄^[36]、NaTaO₃^[37]、Ba₂InTaO₆^[38]等。Chiou 等^[39]通过溶胶-凝胶法成功制备了 NiO_x/InTaO₄催化剂,并探究了不同镍负载量对催化剂的影响,实验证明 3.0% (w) NiO_x/InTaO₄表现出最高的光活性,H₂产生的初始速率为 2.10 μmol/(g·h)。InTaO₄的均匀性是其高活性的主要原因。Song 等^[38]指出由于 Ba₂InTaO₆的结构与 InTaO₄:Ni 相似,Ba₂InTaO₆具有通过进一步优化将其光催化活性扩展到可见光区域的潜力。铋酸盐主要有 AgSbO₃^[40]、Bi₃SbO₇^[41]、BiSbO₄^[42]等。Kako 等^[43]采用传统的固相反应法制备了一种新型可见光响应的催化剂 AgSbO₃,这种属于立方焦绿石结构的氧化物可以吸收

波长约为 480 nm 的可见光。Hara 等^[44]通过在 ZnRh₂O₄和 AgSbO₃之间插入金属 Ag,构筑了一种能够用于可见光下全解水的光催化剂 ZnRh₂O₄/Ag/AgSbO₃。这种光催化剂能够利用波长 660 nm 的可见光,并显示出较强的产氢活性。该催化剂还能够在可见光照射下利用水中的电子将二氧化碳还原为一氧化碳、甲酸盐、甲醇等其他有价值的化学物质。

氮氧化物(如 TaON^[45]、LaTaON₂^[46]、SrTaO₂N^[47]、CaTaO₂N^[48]、BaTaO₂N^[48])是半导体氧化物分子晶格中的 O 原子部分或全部被 N 原子取代的产物,这种材料对可见光具有很强的吸收。目前,这类氮氧化物半导体材料在可见光光催化分解水领域中的应用引起了人们极大的兴趣。Domen 等^[49]研究了 Ta⁵⁺基氮氧化物 TaON 和 MTaO₂N (M=Ca, Sr, Ba)在可见光(λ>420 nm)下的产氢产氧过程。Li 等^[50]采用高温氮化技术,合成了层状钙钛矿型 LaTaON₂光催化剂。与前驱体氧化物 LaTaO₄相比,LaTaON₂的吸收边红移,在可见区呈现较强的吸收。与此同时,贵金属 Pt 和 Ru 的同时负载使 LaTaON₂的产氢活性得到大幅提高。

二维层状材料独特的分子结构有利于光生电子与空穴对在层内的传输,从而促进载流子的分离效率,提高光催化活性。二维非金属聚合物石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因其制备简单、稳定性高和光学性质优异而受到广泛关注^[51-53]。g-C₃N₄被认为是许多反应中的高效光催化剂,例如 CO₂还原、水分解和有机污染物降解。最重要的是,g-C₃N₄的能带结构满足光催化分解水的热力学要求,即 g-C₃N₄具有合适的带隙结构^[54]。然而,g-C₃N₄具有比表面积小、量子效率低和载流子易复合等缺点,因此在应用上受到了较大限制。材料的形貌、尺寸和比表面积等都对其光催化活性有很大影响,因此人们通过不同的手段对 g-C₃N₄开展了改性研究。例如将 g-C₃N₄剥离为二维纳米片、与其他材料掺杂、构筑异质结等,这些策略都能有效提高 g-C₃N₄的光催化活性。也有较多研究者将二维的无机材料与有机材料进行了复合,如 Wang 等^[55]制备了 CdS 与有机共价框架(Coalent Organic Frameworks, COFs)的复合材料,光催化分解水制氢产率可达到 11.43 mmol/(g·h)。

光催化分解水的主要目标是实现全分解水(Overall Water Splitting, OWS),自 1980 年以来,已经有一些材料被开发出来用于光催化全分解水产生 H₂ 和 O₂。光催化全解水通常包含两种主要方法:一步光激发和两步光激发(也称为 Z 机制)^[72]。传统一步激发的全分解水光催化材料大多只是紫外光下响应,这些材料主要有两类:(1)过渡金属阳离子 d⁰ 电子构型(如 Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺和 W⁶⁺);(2)过渡金属阳离子 d¹⁰ 电子构型(如 Ga³⁺、In³⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺和 Sb⁵⁺)。这些材料理论上 STH 只有 3.3%,且未能充分利用可见光(400~800 nm),不满足实际应用要求。较宽的光吸收范围和合适的氧化还原电势

是光催化剂能够实现高效全分解水的前提,同时具备上述两个条件的单一组分光催化剂种类非常少.为此,Bard 等于 1979 年最先提出了基于两种不同光催化剂并具有合适能带结构组成的 Z 型异质结催化剂体系. Z 型异质结的设计灵感来自于自然界中植物的光合作用,植物体内有两个光反应系统,简称为光系统 I (Photosystem I, PSI)和光系统 II (PSII). PSI 和 PSII 分别可以吸收波长小于 700 和 680 nm 的光子,PSI 产生的电子将二氧化碳还原为碳水化合物,PSII 中的空穴将 H₂O 氧化释放出 O₂. Z 型结构一般为产氢光催化剂/氧化还原介质/产氧光催化剂,产氢光催化剂相当于 PSI,产氧光催化剂则相当于 PSII. 它最明显的优势是单个组分的能带结构只需要满足氧化还原反应中的一个半反应即可^[56-57].

自 2000 年以来,人们一直致力于开发用于全分解水的可见光响应光催化剂,例如使用新型半导体材料和有效的改性方法.目前可实现可见光区全分解水的材料主要有 In_{1-x}Ni_xTaO₄、(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)、LaMg_xTa_{1-x}O_{1+2x}N_{2-2x} (x ≥ 0.5)^[58-60].最近,一些特殊材料(共轭多孔聚合物、CdS、g-C₃N₄、Ta₃N₅ 纳米棒、CoO 纳米颗粒、氮掺杂氧化石墨烯量子点、MOFs)也被报道有全分解水性能^[72].有机 π 共轭聚合物类催化剂因可调的光电特性、优异的稳定性等优势受到研究者的广泛关注,被开发并应用于可见光区全分解水.2017 年,Wang 等^[61]报道的通过末端炔烃的 Glaser 氧化偶联法制备了 1,3-二炔键连接的共轭多孔聚合物纳米片(Conjugated Microporous Polymer Nanosheets, CMPNs).这种聚合物具有良好的可见光全解水活性,在 420 nm 处的表观量子效率(Apparent Quantum Efficiency, AQE)为 10.3%,STH 可以达到 0.6%.这项工作展示了聚合物纳米片作为全解水光催化剂的巨大潜力.

近年来,CdS 因其较高的光催化活性也被应用于可见光全分解水.Jing 等^[62-64]报道了一种六方相的 CdS 光催化剂,与立方相 CdS 相比,六方相 CdS 表现出较强的抗光腐蚀稳定性和优异的光解水制氢活性. Shi 等^[65]在没有任何空穴捕获剂的情况下,构建了 P 掺杂 CdS 用于光催化全分解水. Wolff 等^[66]在 CdS 纳米棒表面同时修饰具有还原性的纳米级 Pt 助催化剂和具有氧化性的分子级 Ru(tpy)(bpy)Cl₂ 基助催化剂, Pt 纳米颗粒生长在纳米棒尖端,而 Ru(tpy)(bpy)Cl₂ 被锚定在纳米棒的侧面.该工作利用 CdS 的纳米棒形貌对氧化位点和还原位点进行空间分离,实现了可见光下全分解水.

虽然氮化碳的能带结构在理论上可以实现全解水反应,但必须对其进行修饰. Liu 等^[67]提出通过设计构建单活性位点结构来分离光生电子和空穴,他们成功制备了单活性位点钴基负载磷掺杂氮化碳复合型光催化剂.该复合结构不仅极大地提高了材料的可见光吸收,而且有效抑制了光生电子-空穴对复合,成功将光生载流子寿命提高了约 20 倍.实现了在模拟太阳光、不加牺牲剂和贵金属的条件下全解水,产氢速率达 410.3

$\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,其中 500 nm 波长下量子效率达到 2.2%. Wang 等^[68]研究了 Co/Pt 助催化剂原位光沉积前后 LiCl 嵌入聚三嗪酰亚胺(PTI/Li⁺Cl⁻)单晶的原子结构和催化性能,发现所暴露的{1010}晶面比{0001}晶面具有更优异的活性,因此增强其光催化活性的一种策略是增加{1010}晶面的比表面积. Li 等^[69]将单原子 Ni 封端剂引入聚合物氮化碳(PCN)中,与聚合过程中 sp² 和 sp³ 氮配位.上述制备的 PCN/Ni 在无牺牲剂和无助催化剂条件下,可以在可见光照射下光催化全分解水,产生易分离的气相产物 H₂ 和液相产物 H₂O₂,速率分别为 26.6 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 24.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$.本工作利用金属单原子对 PCN 分子进行调控,实现了太阳能光催化全解水,为新型 PCN 光催化剂的设计提供了一种新的改性思路.

综上,光催化分解水制氢技术经过半个世纪的发展,在技术上已相对成熟,该领域的研究在近些年也取得了较大的进展.目前围绕二氧化钛(TiO₂)、硫化镉(CdS)、铋基含氧酸盐(BiOX)、层状金属复合氧化物、氮氧化物以及 g-C₃N₄ 等主流光催化材料研究了一系列的改性方法,如贵金属沉积、半导体复合、无机离子掺杂、光敏化和缺陷调控等,这些手段在一定程度上提高了材料的光催化产 H₂ 性能,但由于光生电子与空穴复合率高,材料光谱响应范围窄等问题,使得光催化分解水制氢的效率依旧不理想,远未达到实际应用的要求.近日,Domen 等^[70]通过排列 1600 个反应器单元,成功在东京大学内建造了一个 100 m² 规模的光催化太阳能制氢系统,这是迄今为止报道过的最大太阳能制氢系统.但是为了使光催化水分解具有实际意义,早日实现产业化并具有商业竞争力,我们仍然需要在开发高性能光催化剂方面展开更多的基础研究.

3 光电催化分解水制氢技术

光催化分解水制氢一直面临着效率低、粉末催化剂难回收等问题.而光电催化(PEC)制氢的提出,为这一问题的解决提供了新的思路.光电催化分解水技术是将催化剂做成光电极,不仅可以解决传统粉末催化剂回收难的问题,而且通过施加偏压可以提高分解水制氢效率.光电催化分解水一般采用三电极体系,包括光阳极、对电极和参比电极.对电极一般是金属电极(如 Pt),参比电极可以是饱和甘汞电极或氯化银电极.光电催化可以将太阳能转化为氢能,不产生环境污染,是一种很有前景的技术.光电催化材料极大影响光电催化制氢效率,因此合理选择催化剂对于设计和制备高效的光电催化分解水体系具有重要意义.

3.1 光电催化分解水制氢基本原理

光电催化分解水包括一个或多个光活性电极反应.当半导体电极浸入电解质溶液中时,在太阳光的作用下,光阳极吸收太阳光的能量,产生电子-空穴对.与光催化分解水制氢不同的是:光阳极产生的光生电子在外

部偏压作用下,通过外电路流向对阴极(对电极),它们参与还原反应生成氢气,光生空穴发生氧化反应生成氧气^[71]。图5为光电催化分解水示意图。而光电极上太阳能到氢能的转化效率由三个部分效率的乘积决定,即光电极的光吸收效率,光生电子和空穴的分离转移效率,以及光电极上参与质子还原反应的电子转移效率($\eta_{\text{转换}} = \eta_{\text{吸收}} \times \eta_{\text{分离}} \times \eta_{\text{反应}}$)。因此,如果想要提高整体的制氢效率,就必须从这三个方面同时入手,进行科学的调控^[72]。

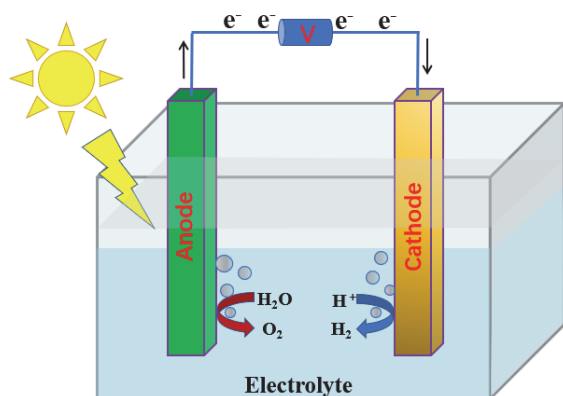


图5 光电催化分解水示意图

Figure 5 Schematic diagram of photoelectrocatalytic water splitting

3.2 光电催化制氢阳极材料

对光电极的研究来说,目前主要集中在合适的电极材料和具有良好特性光电催化剂的选择上。因此制备高活性、高选择性的催化剂是光电催化分解水制氢的关键。众多半导体例如 TiO_2 、 WO_3 、 CdS 、 Ta_3N_5 和 BiVO_4 等,由于合适的带隙和较高的稳定性而得到了广泛的研究。其中 TiO_2 、 WO_3 、 BiVO_4 、 Fe_2O_3 和 Ta_3N_5 因其低毒性和优异的可见光催化活性而成为研究最广泛的光阳极材料。

3.2.1 TiO_2 光阳极

TiO_2 是最早用于 PEC 分解水的半导体材料。由于 TiO_2 具有优异的光化学稳定性,在酸性和碱性介质中, TiO_2 也被用作光电极的保护或钝化层^[73]。粒径、聚集程度和比表面积决定了 TiO_2 基底的吸附能力。介孔 TiO_2 薄膜和具有有序结构的阵列由于具有较高的比表面积和快速的电荷传输能力,大大增强了对 PEC 水分解的活性。异质结构是提高 TiO_2 光催化活性的有效方法,但界面电子复合会降低电荷分离效率及光电催化活性。

本课题组在传统II型异质结 CdSe/TiO_2 之间通过原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)的方法制备了 Al_2O_3 界面电荷阻挡层^[74-75],图6a, 6b表示的是 TiO_2 、 $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米线的扫描电子显微镜(SEM)图像, TiO_2 纳米线结构清晰,排列整齐; CdSe 纳米颗粒均匀分散在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米线上。通过对比纯 TiO_2 纳米线、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 CdSe/TiO_2 、 $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdSe}/\text{TiO}_2$ 五种不同构型催化剂的光电催化分解水制氢活性

(图6c),结果发现 $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂表现出最高的光电性能和光电催化产氢活性,在可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)、0.2 V 偏压下的产氢活性是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdSe}/\text{TiO}_2$ 样品的 2.35 倍,是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 样品的 2.1 倍,是纯 TiO_2 纳米线阵列的 6.6 倍。 Al_2O_3 作为界面阻挡层可以有效抑制 TiO_2 与 CdSe 之间的界面电荷复合,提高产氢活性(图6d)。

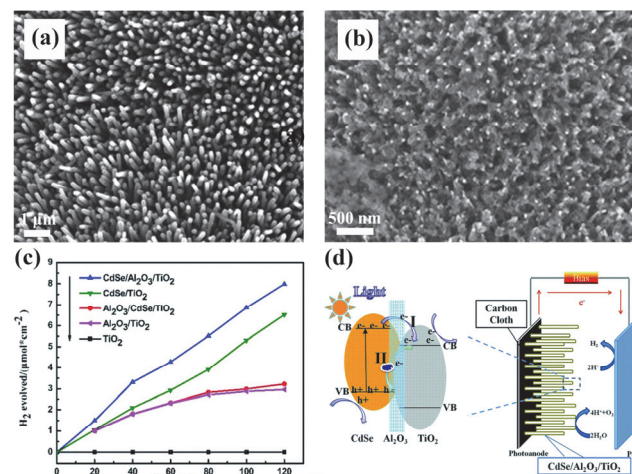


图6 (a) TiO_2 纳米线 SEM 照片; (b) $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米线 SEM 照片; (c) 可见光下不同纳米线阵列的产 H_2 曲线; (d) $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米线阵列中电荷转移过程示意图

Figure 6 (a) SEM image of TiO_2 nanowire; (b) SEM image of $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanowire; (c) H_2 production curves of different nanowire arrays under visible light irradiation; (d) a schematic of the charge transfer process in the $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanowire arrays

3.2.2 WO_3 光阳极

WO_3 是最常用的金属氧化物半导体光催化剂之一。它具有 2.5~2.8 eV 的带隙,能吸收 500 nm 以下的可见光^[76]。 WO_3 是 n 型半导体。它相对容易合成和沉积在电极上,具有中等的空穴扩散距离和抗光腐蚀性,并且在相对较低的 pH 值下表现出优异的化学稳定性^[76]。 WO_3 作为光电催化分解水的光阳极材料已经被广泛研究^[76-82]。它的价带大约位于 +2.8~3.1 eV (vs. NHE, NHE: 标准氢电极),非常适合水氧化和羟基自由基的形成。它的导带位于 +0.2~0.3 eV (vs. NHE),为了将光生电子传输到对电极并还原水,必须施加偏压。根据 WO_3 光阳极的光吸收范围,它的理论太阳能制氢效率约为 4.8% (TiO_2 仅为 2.2%)^[77]。当在水中引入牺牲剂时, WO_3 光阳极产生的光电流显著增强^[80]。尽管 WO_3 的价带足以驱动水氧化或羟基自由基的形成,但实际上电子-空穴对的分离效率仍然较低,通过改进合成和沉积工艺可以有效提高 WO_3 光阳极的活性。

3.2.3 BiVO_4 光阳极

BiVO_4 是一种窄带隙半导体材料,作为一种可见光响应的光催化剂在水分解中受到了广泛的关注^[71]。 BiVO_4 最常见的活性晶型为单斜白钨矿晶体结构,它是一种稳定无毒的黄色粉末,带隙为 2.4 eV^[71]。 BiVO_4 的导

带由钒的 3d 轨道杂化组成, 价带由氧的 2p 轨道与铋的 6s 轨道杂化组成. 2003 年, Sayama 等^[83]通过电沉积策略成功制备了 BiVO₄ 光阴极, 在 1.9 V 的偏压和 420 nm 光照条件下表现出 29% 的入射光子-电子转换效率 (Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency, IPCE). 然而, 纯 BiVO₄ 的实际制氢效率较低, 其原因是电荷迁移率低和电子-空穴对复合率高. 为了提高 BiVO₄ 光阴极的光电催化性能, 研究者们通常采用金属掺杂的策略^[84-86]. 金属掺杂有望改变材料的能带结构和电子性质, 从而使光电流增加. 例如通过引入 Mo, 可以使材料的空穴扩散距离从 47 nm 增加到 183 nm^[86]. 另一种提高 BiVO₄ 光阴极性能的方法是使用析氧助催化剂. 当磷酸钴 (Co-Pi)、FeOOH 或 NiOOH 作为典型的析氧助催化剂应用于 BiVO₄ 时, 它们可以抑制电荷表面复合, 降低析氧过电位, 提高产氢效率. 此外, BiVO₄ 还可以与其他金属氧化物光催化剂结合进一步提升活性^[87-88].

3.2.4 Fe₂O₃ 光阴极

赤铁矿 (α -Fe₂O₃) 由于具有良好的光化学稳定性、无毒和带隙窄 (2.2 eV) 等优点, 被认为是最有前途的光电极之一, 最大理论太阳能制氢转换效率为 15%^[89]. 但是, 由于 α -Fe₂O₃ 电极存在导电性差, 空穴扩散长度短 (2~4 nm), 激发态寿命短 (<10 ps), 表面析氧动力学差, 导带位置低等问题, 其性能受到限制^[90-91].

为了增强赤铁矿光阴极的分解水效率, Wang 等^[92]首先通过 Fe 片的常规热氧化得到氧化物纳米片, 然后对其进行 Sn 掺杂和 1000 °C 高温煅烧处理. 实验结果表明: Sn 掺杂赤铁矿纳米片在 1.23 V 下的光电流为 1.1 mA/cm², 在 1.6 V 下光电流表现为 1.6 mA/cm². 光电流的提高可以归因于快速加热保持了纳米级的形貌, 优化了 Sn 的修饰. 最近, LaTempa 等^[93]报道了通过电化学阳极氧化法制备 α -Fe₂O₃ 纳米管阵列. 纳米管壁厚小于 20 nm, 孔径小于 100 nm, 在模拟太阳光和碱性电解质下表现出 1 mA/cm² 的光电流密度 (1.23 V vs. RHE, RHE: 可逆氢电极)^[94].

3.2.5 Ta₃N₅ 光阴极

理想的光电极半导体材料应该有足够大的带隙 (>1.6 eV) 用来分解水; 同时又需要足够小 (<2.2 eV) 用来吸收范围更广的太阳光谱. 另外半导体的导带和价带应跨越水的氧化还原电位, 以便在不施加外加偏压的条件下能够分解水. 最后, 半导体材料应具有较高的水氧化活性和较好的化学及光电稳定性. 而氮化钽 (Ta₃N₅) 是少数同时满足这三种要求的半导体材料之一^[95].

Ta₃N₅ 的理论最大 STH 转换效率为 15.9%, 然而, 到目前为止, 在施加外加偏压的条件下, STH 转换效率仅为 2.72%. 为了弥补效率差距, 人们通过形貌调控、半导体复合、元素掺杂等策略来改善 Ta₃N₅ 光阴极 PEC 水分解性能^[125]. Li 等^[96]通过模板法制备出具有高结晶度的 Ta₃N₅ 纳米棒阵列. 在模拟太阳光下, Ta₃N₅ 纳米棒阵列

光阴极的产氧光电流密度为 3.8 mA/cm² (1.23 V vs. RHE). 在 λ =440 nm 处实现了 41.3% 的 IPCE. Xiao 等^[97]通过将前驱体氧化物经高温氮化的方法, 制备了 Mg 掺杂的 Ta₃N₅ 薄膜. 通过梯度 Mg 离子掺杂实现了 Ta₃N₅ 薄膜的缺陷调控, 一方面这是由于梯度掺杂的能带结构可以形成较强的内建电场. 另一方面, 通过 Mg 梯度掺杂使之与薄膜内部缺陷分布相匹配, 可以更加有效地抑制缺陷相关的载流子复合. 将这种 Ta₃N₅ 薄膜与高性能的产氧助催化剂 NiCoFe-Bi 相结合, 实现了 3.31% 的偏压辅助光电转换效率 (Applied Bias Photon-to-current Efficiency, ABPE), 这是目前 Ta₃N₅ 光阴极所报道的最高值. 这项研究表明在理解掺杂效应的基础上, 合理设计半导体薄膜的掺杂分布是至关重要的.

3.3 光电催化制氢阴极材料

光电阴极多由 p 型半导体组成, 然而, 固有的 p 型半导体的数量相对较少, 大多数氧化物、氮化物和硫化物半导体是 n 型的^[98]. 随着近年来相关学者对光阴极材料的深入研究, 逐渐涌现出 Cu₂O^[99]、Sb₂Se₃^[100]、GeSe^[101] 以及 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)^[102,124] 等新型光阴极材料, 这些材料在光电催化分解水方面表现出良好的性能. 如图 7 所示, 有关用于分解水的光阴极材料相关出版物总体呈增长趋势 (根据 2012 年至 2021 年的 ISI Web of Science).

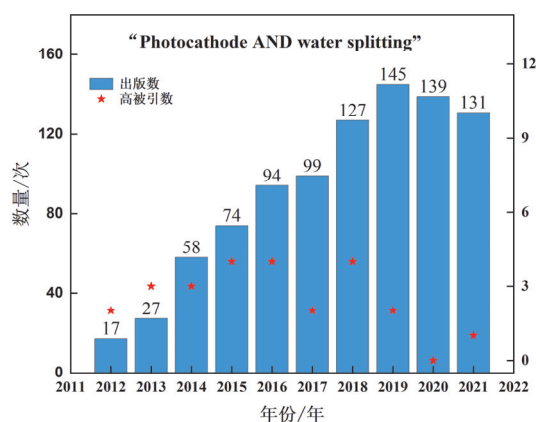


图 7 近十年关于分解水光阴极材料相关出版物数量统计图

Figure 7 Statistics of publications on photocathode materials for water splitting in recent ten years

3.3.1 Cu₂O 光阴极

作为少数几种天然具有 p 型半导体性质的金属氧化物之一, 氧化亚铜 (Cu₂O) 被许多人认为是最有前途的高效光电阴极材料之一. 首先, 其带隙为 2.0 eV, 保证了可见光的有效吸收. 其次, 其导带比水的还原电位更负, 这使得 Cu₂O 可以作为光电阴极驱动水发生还原反应产生氢气. 最后, 地壳中铜的天然丰度高, 这使得 Cu₂O 光电极具有大规模制造的潜力. 然而, Cu₂O 在 PEC 工艺中的实际应用仍然有两个主要缺点: (1) 载流子扩散长度较

短; (2)材料在电解质溶液中易被光腐蚀, 稳定性差. 针对以上的问题, 有学者提出, 一维(1D)纳米结构具有调节半导体的载流子扩散长度的能力. Cu_2O 稳定性差的问题, 可以通过构筑保护涂层来防止半导体与电解液的直接接触^[103-105]. 最近, Paracchino 等^[106]通过原子层沉积技术在电极表面沉积了多层保护层, 大大提高了 Cu_2O 光电阴极的耐光腐蚀性. Zhang 等^[99]以葡萄糖为碳前驱体, 在氧化亚铜(Cu_2O)纳米线阵列上形成了一层保护性的碳涂层, 碳层保护的 Cu_2O 纳米线阵列具有显著的光稳定性和较高的光电流密度. 在 AM 1.5G 的照射下, Cu_2O 纳米线阵列表现出优异的水分解性能, 光电流密度达到 3.95 mA/cm^2 . 在光稳定性方面, 连续碳涂层保护的纳米线阵列的光稳定性提高 6 倍以上. Pan 等^[107]使用纳米结构的 Cu_2O 、 Ga_2O_3 层、 TiO_2 光保护层和产氢助催化剂, 制备了复合 Cu_2O 光电阴极, 电流密度达到 10 mA/cm^2 . 他们还制备了 $\text{Cu/Cu}_2\text{O/Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{NiMo}$ 光电阴极, 利用这种 Cu_2O 光阴极和 BiVO_4 光阳极构建了一个完整的非辅助串联分解水装置, 该系统表现出 3% 的 STH 转换效率.

3.3.2 Sb_2Se_3 光阴极

早在 50 多年前, 硒化锑(Sb_2Se_3)晶体已有报道, 但与其他硫族材料相比, 对它的早期研究主要集中在晶相形成、半导体性质以及热电效率上.

如图 8 所示^[100], Sb_2Se_3 具有成本低、带隙较小(1.1~1.2 eV)、耐腐蚀性强、可加工性好等特点, 这使其成为 PEC 分解水的理想半导体材料之一^[108]. 近几年来, Sb_2Se_3 无机薄膜功率转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)从 2.26%、3.21% 逐渐增加到 10%. 2017 年, Kim 等^[109]报道了 Sb_2Se_3 半导体基光阴极, 此后研究者在制备方法、表面修饰、共催化剂的使用等方面展开了一系列的研究, 用于构筑高效稳定的 Sb_2Se_3 光阴极器件^[110-112]. Yang 等^[113]报道了一种致密的 Sb_2Se_3 薄膜, 可

用于制备光半导体. Sb_2Se_3 光电阴极表现出接近 30 mA/cm^2 (0 V vs. RHE) 的光电流密度. 通过将优化的 Sb_2Se_3 光阴极与 BiVO_4 光阳极结合, 在模拟太阳光条件下, 实现了 1.5% 的 STH, 并在 10 h 内保持稳定. Tan 等^[114]通过共轭分子对氨基苯甲酸(PABA)修饰 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 的界面, 使材料的光电流密度从 24 mA/cm^2 增加到 35 mA/cm^2 (0 V vs. RHE). 这归因于 PABA 分子有效钝化了 Sb_2Se_3 的表面缺陷, 使电子从 Sb_2Se_3 快速传输到 TiO_2 . 据报道, {001}取向的 Sb_2Se_3 薄膜可以提供优良的载流子迁移效率. 然而, 如何得到{001}晶体取向的 Sb_2Se_3 薄膜仍然是最具挑战性的问题. Zhou 等^[115]通过一种可靠且简单的方法成功地制备了具有高度{001}取向的 TiO_2 涂层的 Sb_2Se_3 薄膜. 在模拟太阳光照射下, 表现出 -25.4 mA/cm^2 (-0.2 V vs. RHE) 的光电流密度以及 1.36% 的 STH. 尽管 Sb_2Se_3 在一段时间内受到了极大的关注, 但仍有很大的研究空间. 因此, 进一步深入结合理论计算与实验, 以找到一种有效的方法来进行 Sb_2Se_3 的改性是十分必要的.

3.3.3 GeSe 光阴极

自从石墨烯通过机械剥离法分离出来后, 二维(2D)材料受到越来越多的关注^[116]. 在二维材料中, 具有 IV 族元素(GeS、GeSe、SnS 和 SnSe)等层状结构的硫属化合物纳米结构因其卓越的性能和广阔的应用前景而引起了广泛关注. GeSe 具有良好的实验剥离可行性、独特的光学电子特性、高稳定性、低毒性等优点, 而且满足水分解氧化还原电位的带隙和带边要求^[117]. 2019 年, Wang 等^[101]发现由简单快速热处理方法制备的 GeSe 薄膜具有一定的光催化活性. 如图 9 所示, 他们首先在 GeSe 薄膜上沉积了 CdS, 然后在 CdS/GeSe 光电阴极上沉积 TiO_2 . 这样的设计可以在 CdS/GeSe 的界面处形成 II 型 p-n 异质结能带, 有利于光生载流子的分离. 而 TiO_2 覆盖层不仅保护 CdS 免受光的腐蚀, 而且减少了载流子的表面复合. 所获得的 Pt- TiO_2 /CdS/GeSe 光电阴极表现出 10.5 mA/cm^2 (0 V vs. RHE) 的电流和 $0.45 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 的起始电位, 稳定性可达到 8 h. 该课题组还采用快速热沉积法合成了空心砖结构的 GeSe 薄膜, 并在上面沉积了 CdS 纳米粒子和 TiO_2 , 合成了一种复合 GeSe 光电阴极, 成功将其应用于 PEC 分解水装置.

在 2021 年, 该课题组^[118]为了改善 GeSe 薄膜材料的稳定性问题, 开发了一种具有 C_{60} 颗粒的 TiO_2 球作为 Pt 催化剂的电子转移桥梁来填充 GeSe 的复杂形貌, 如图 10 所示. 这种 TiO_2 球与 C_{60} 颗粒的表面钝化策略缩短了光生电子从 GeSe 到 Pt 催化剂的转移距离, 从而加速了电子的转移. 而 $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$ 的界面不仅可以抑制光生载流子的表面积聚, 调节电子极化, 还可以避免 TiO_2 的表面腐蚀, 为催化剂提供牢固的负载位点. 这项工作很好地改善了 GeSe 光电阴极 PEC 稳定性低的问题, 为我们展现了 GeSe 在太阳能制氢方面的巨大潜力, 也为复杂结

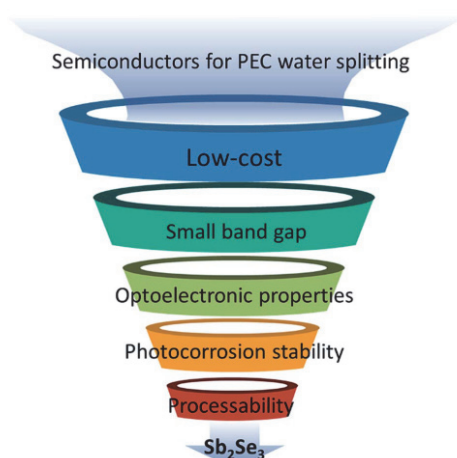


图 8 PEC 分解水对理想半导体的要求

Figure 8 The requirements for an ideal semiconductor for PEC water splitting

构的 GeSe 以及其他相关的二元化合物半导体基太阳能水分解光电极提供了一种新的设计策略。

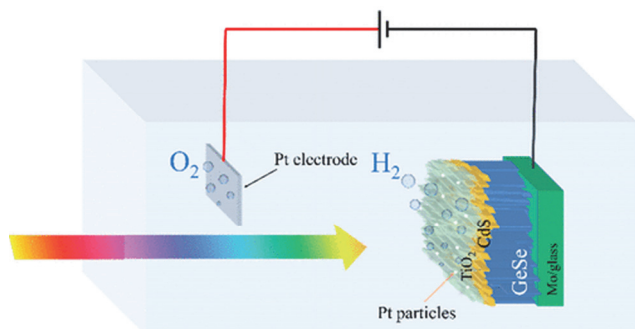


图9 Pt-TiO₂/CdS/GeSe 光电阴极分解水示意图

Figure 9 Schematic diagram of Pt-TiO₂/CdS/GeSe photocathode for water splitting

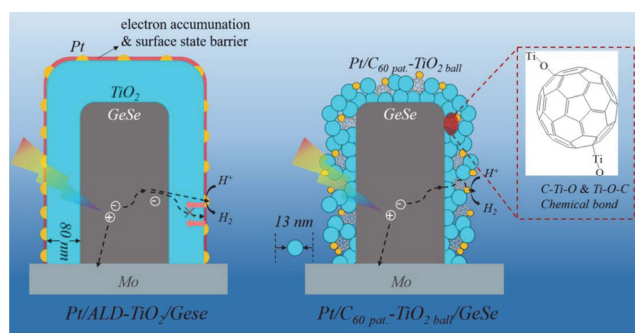


图10 Pt/ALD-TiO₂/GeSe 电极和 Pt/C₆₀ pat.-TiO₂ ball/GeSe 电极的载流子转移途径示意图

Figure 10 Schematic showing electron transfer pathways of Pt/ALD-TiO₂/GeSe electrode and Pt/C₆₀ pat.-TiO₂ ball/GeSe electrode

3.3.4 Cu₂ZnSnS₄ 光阴极

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 基光电阴极因其无毒、具有较高的理论 STH 转换效率而备受关注。CZTS 的带隙为 1.5 eV, 高于 Si (1.12 eV) 和 Cu(In,Ga)Se₂ (1.1 eV), 低于 GaN (3.4 eV) 和 TiO₂ (3.2 eV), 导致其开路电压比 Si 和 Cu(In,Ga)Se₂ 更理想, 光电流比 GaN 和 TiO₂ 基光电极更高^[119]。在 2010 年, Domen 等^[102]报道了一个基于 CZTS 光电阴极的产氢体系。他们通过修饰 CdS 层和 TiO₂ 化合物, 然后沉积 Pt 颗粒, 获得了 0.7 V_{RHE} 起始电位。稳定性、耐久性是考察电极材料的一个重要标准。对于 CZTS 基光电阴极, 研究者们多通过构筑氧化物涂层、超薄钝化层等策略来维持电极材料的高效稳定运行。Rovelli 等^[120]通过添加氧化物涂层延长了 CZTS 光电阴极的耐用性。2015 年, Domen 等^[121]使用了一种致密的 CZTS 薄膜作为基底光电阴极, 通过 In₂S₃/CdS 双层结构的修饰和颗粒 Pt 催化剂的沉积, 诱导了高效的 PEC 分解水。这项工作证明了 Pt/In₂S₃/CdS/CZTS 电极可用作双电极 PEC 太阳能分解水中水的还原部分。2018 年, Tay 等^[122]通过掺镉 CZTS 基光电阴极实现了 4% 的半电池太阳能制氢 (Half-Cell Solar To Hydrogen, HC-STH) 转换效率。2019 年, Feng 等^[123]使用硫族化合物 (MoS_x) 代替贵金属 Pt 作为 Cu₂ZnSnS₄ 基光电阴极的产氢助剂。该材料表

现出 2.3% 的 HC-STH 转换效率。与此同时, 他们还探究了电解质溶液的 pH 值对 MoS_x-CdS/CZTS 基光电阴极的光电流、起始电位和光电化学稳定性的影响。

综上, 光电催化分解水制氢技术在过去几年内发展迅速, 在一些典型的光阳极半导体材料 (如 TiO₂、WO₃、BiVO₄、Fe₂O₃、Ta₃N₅) 等体系上太阳能利用效率得到了较大的提高。研发了如 Cu₂O、Sb₂Se₃、GeSe 以及 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 等新型光阴极材料, 它们在稳定性和高效性上也有了些长足的进步, 某些材料因其独特的光电特性在太阳能析氢、高效锂离子电池等方面显示出巨大的潜力。虽然这些新型材料还面临着成本高、效率低、放大化难等一系列问题。但是我们有理由相信, 未来通过系统优化材料制备、表面/界面改进等技术, STH 转换效率以及光电极的稳定性必定会得到提高。

4 光电催化耦合制氢技术

4.1 光伏电解水制氢

除了光解水制氢、光电催化分解水制氢外, 氢气还可以利用光伏发电电解水来获得。1839 年, Becquerel 发现了光伏效应, 该效应后来在众多技术中得到应用^[134]。光伏电解水制氢技术较为成熟, 制氢效率约为 12.0%~14.2%, 目前已进入推广应用阶段^[126-127]。其中, 光伏发电技术主要是基于半导体的光电效应, 即让不均匀半导体或半导体与金属结合的不同部位之间产生电位差的现象。首先由光子转化为电子、光能转化为电能, 最后形成电压。光伏发电的主要核心元件是太阳能电池板, 其他还包含有蓄电池组、控制器、电解槽等元件, 系统整体结构如图 11 所示^[128]。太阳能的引入使电解水的工艺流程逐渐量化, 通过不断的创新和选择性功能的使用, 演变出 3 种电解槽, 分别为碱性电解槽、质子交换膜电解槽和固体氧化物电解槽。碱性电解槽技术成熟、成本低、工艺路线简单, 能源效率在 62%~82% 之间, 商业应用最广, 一直备受青睐^[129]。此外, 所获得的氢气可以存储在固定式或可移动式储罐中供以后使用^[130]。该系统中, 太阳能发电和电解水制氢结合, 比传统电站减少了逆变和升压过程, 是一种高效、经济、无污染的制氢方式^[131-132]。随着光伏电池和电解水技术的飞速发展, 光伏电解水系统将成为未来制氢的有效方式。

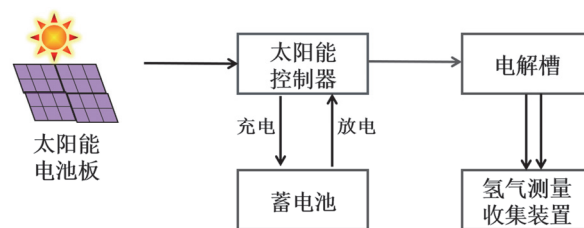


图11 光伏电解水制氢系统的工作原理图

Figure 11 Schematic diagram of photovoltaic electrolytic water system for hydrogen production

4.1.1 技术原理

光伏电解水技术的主要优势在于光伏电池和电解水已经是比较成熟的技术, 该系统已实现部分商业化^[125]. 光伏电解水制氢系统是由太阳能板将太阳辐射转化为直流电, 再利用直流电实现电解水制氢. 在此系统中, 光伏电池连接至析氢(HER)和析氧(OER)催化剂上, 或催化剂以纳米薄膜和纳米颗粒直接沉积在光伏组件上, 光伏电池再与电解槽串联, 保证两个装置的工作电流和电压相同, 最后根据两个装置的电流-电压曲线之间的交叉点确定正在运行中的电流值(I_{op})和电压值(V_{op})^[137-138]. 除此之外, 应注意避免光伏电池被水分解^[139]. 目前, 光伏电解水系统的研究热点在于提高光伏电池的电压值和开发高效电解水制氢催化剂. 然而, 光伏技术遇到的一个关键障碍是需要电网规模的存储系统存储转换的电力能源, 以弥补太阳能的间歇性.

4.2 光伏光电催化分解水制氢

光伏光电催化分解水系统(PV-PEC)是高效光伏太阳能电池(Photovoltaic Solar Cells, PVSC)和PEC水分解器件的耦合. 早在1998年, Khaselev等^[133]使用GaInP₂/GaAs串联电池构建了第一个用于水分解制氢的单片PV-PEC装置, 该装置的STH效率超过10%. 将PV与PEC相结合, 可以成为一种非常有前途的自驱动太阳能水分解技术, 具有很高的STH效率. 在PV-PEC集成器件中, 由于光催化半导体电极与电解质的直接接触^[134], 从而降低了所需的电压输出. 图12为常见的PV-PEC系统的组装方式, 根据PVSC和PEC电极连接方式的不同, 有学者把常见的PV-PEC系统分为三种, 分别是集成式PEC器件(图12(a))、部分集成式PEC器件(图12(b))以及非集成式PEC器件(图12(c))^[135].

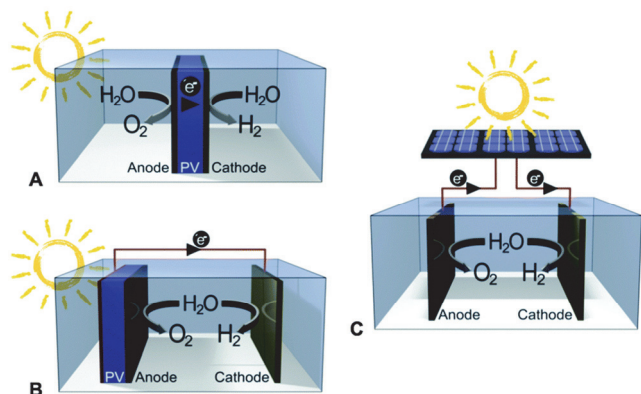


图12 光伏-光电催化分解水系统. (A) 集成式PEC器件; (B) 部分集成式PEC器件; (C) 非集成式PEC器件

Figure 12 Photovoltaic-photoelectrocatalytic water splitting system. (A) integrated PEC device; (B) partially integrated PEC device; (C) non-integrated PEC device

4.2.1 技术原理

在PV-PEC系统中, PV部分负责产生电压, PEC部分则利用半导体-液体结(SCLJ)进行界面接触. 当半导

体浸入电解液中时, 在SCLJ处形成空间电荷区. 在光照下, 能量大于带隙的光子产生电子-空穴对, 随后被存在空间电荷区的电场进行分离. 在光阳极一侧, 空穴在半导体表面产生并参与水的氧化反应产生O₂; 而光生电子通过电路转移到阴极, 在那里驱动水的还原反应产生H₂, 使得生成的氢气和氧气得到有效分离. PV-PEC系统使用太阳能电池作为外加偏压电场来源, 不仅克服了单一PEC器件的一些设计缺陷, 而且充分利用了PEC电池的优势, 将太阳能以氢能的形式储存起来. 然而, PV-PEC系统通常有着昂贵的制备成本, 其制备单位能量的H₂所需的成本远高于化石燃料制氢和PEC水分解体系制氢^[136,140]. 对于一体化PV-PEC基础设施的开发而言, 材料选择、工艺设计、器件集成是至关重要的, 这也是未来光伏光电催化分解水制氢技术所需要攻克的一系列挑战.

4.3 光伏电池研究现状

根据目前研究现状, 光伏电池的研究焦点集中于提高光伏电池产生的电压. 为了自发的驱动水分解反应, 光伏电池产生的电压必须超过1.23 V^[141]. 太阳能光伏电池有几个主要的参数: 短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率. 其中光电转换效率是人们最关心的参数. 从分类上来讲, 太阳能光伏电池根据材料的原料, 可以分为第一代晶硅太阳能电池, 第二代无机薄膜太阳能电池, 第三代有机太阳能电池. 以晶硅太阳能电池为例, 太阳能光伏电池的产业链可以分为上游、中游和下游. 上游是原料的制备, 中游是把硅片变成电池, 下游是建立发电系统^[142]. 经过几十年的发展, 已开发出硅基、钙钛矿型光伏电池, 例如单晶硅光伏电池^[5]、多晶硅薄膜光伏电池^[143-144]、非晶硅薄膜光伏电池^[145]、全无机钙钛矿光伏电池^[146]和染料敏化钙钛矿光伏电池^[147].

4.3.1 硅基系统

对于光伏电池材料而言, 硅材料具有独特优点: (1) 地球储量丰富且无毒; (2) 多结电池易于垂直和横向集成, 允许调节所需的输出电压, 同时能够有效地利用太阳能光谱; (3) 已经具备成熟的生产技术^[147]. 基于以上硅材料的优点, 目前很多国内外课题组在此方向有着突出进展. Welter等^[143]采用多晶硅薄膜多结光伏电池作为光伏部分和Pt/IrO_x催化剂构建光伏电解水系统, 研究了模拟室外照射条件对光伏电催化分解水制氢系统功能的影响. 探究了不同光照角度对STH转换效率的影响, 发现入射角为60°时, 产氢量达到最大值, STH转换效率最高. 此系统的年产氢量约为20000 L/m². Finger等^[144]开发多晶硅薄膜光伏电池用于分解水制氢. 在0.5 V至2.8 V的开路电压范围内, 单结薄膜硅光伏电池、串联薄膜硅光伏电池、三结薄膜硅光伏电池和四结薄膜硅光伏电池的STH效率均高于13%. 光伏电池与电化学系统在0.5 cm²的集成设备中组合, 在标准测试条件下STH

转换效率达到 9.5%。Urbain 等^[145]使用串联氢化非晶硅薄膜光伏电池作为光电阴极, 涂有 RuO_2 的钛片作为阳极的集成光电转换装置获得了最佳的实验结果。在模拟太阳光照射和 0 V 施加偏压下, 实现了 6.8% 的 STH 转换效率。此外, 在 50 h 内测试恒定电流(3 mA/cm^2)下的光电压, 结果显示出了优异的稳定性。经过广大科技工作者和产业界的多年努力, 硅基太阳能电池的发展取得巨大的进步, 为太阳能的大规模利用做出了重要贡献。

4.3.2 钙钛矿型系统

近些年来, 钙钛矿太阳能光伏电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)得到了飞速的发展, 钙钛矿电池材料具有很多优点, 如合适的带宽、较低的复合率、超强的输出电压(1.1 V), 这使得 STH 转换效率可以从 3.8% 迅速提高到 23% 以上, 这为钙钛矿光伏电池驱动的制氢反应奠定了坚实的基础。如果能够实现产业化, 将是产业界革命性的发展。Xiao 等^[146]提出利用低成本和稳定的钙钛矿光伏电池通过使用 Ni_3P_4 作为 HER 和 OER 的双功能催化剂有效地驱动三个串联的电解槽制氢。在模拟太阳光照射下, 整个系统的产氢速率为 1.77 mg/h 。Luo 等^[147]研究了新型钙钛矿光伏电池($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 基底)和 $\text{Ni}/\text{NiFe-LDH}$ 催化剂系统用于分解水制氢。在 1 mol/L NaOH 电解液中稳定运行 1 h, STH 转换效率达到 12.3%, 该效率相当于光伏电池最大功率的 78.3%。但是, 钙钛矿太阳能电池的产业化之路还很长, 其中制备过程复杂、材料稳定性差、电池寿命不长等都是未来需要解决的问题^[142]。

综上, 光电催化分解水制氢的发展与太阳能光伏电池息息相关。近年来, 随着各国对光伏产业的大力投入, 光伏产业虽然挑战不断, 但前景依旧光明。随着科技的进步和广大科研工作者的不懈努力, 太阳能光伏电池不断更新迭代, 从起初的第一代晶硅太阳能电池, 发展到高稳定性的第二代无机薄膜太阳能电池, 再到成本低、质量轻、可折叠、可大面积加工的第三代有机太阳能电池。这些光伏电池的出现为我们的生活提供了极大的便捷, 在个人消费产品、微型电子器件、建筑一体化等领域具有良好的应用前景, 受到市场的广泛关注。虽然目前已经有大量高性能材料被广泛应用于太阳能电池中, 然而进一步发展新型低成本、高稳定性和高效率的太阳能转化材料仍然是研究的重点^[148]。

5 总结与展望

经过几十年的研究, 目前相关领域研究人员已经在太阳能制氢的理论以及实践方面取得一定进展, 从光催化分解水制氢到光电催化分解水制氢, 再到光电催化分解水制氢, 反应装置结构越来越复杂, STH 转换效率也得到了稳步提升。具体来讲, 光催化分解水制氢系统 STH 转换效率现已超过 1.0%, 而光电催化分解水制氢和光电催化分解水制氢的 STH 转换效率分别超过

2.5% 和 22.4%^[149]。这离不开广大科研工作者坚持不懈的努力, 但在拓宽太阳能吸收范围, 寻找更高效、更稳定催化剂的道路上, 我们依旧有很长的路要走。太阳能分解水制氢机遇与挑战并存, 值得科学工作者为之不懈地努力奋斗, 今后太阳能制氢可从以下几方面进行深入研究。

光催化制氢方面: (1) 在光催化分解水过程中, 我们仍有一些问题亟待解决: 如光催化剂的腐蚀途径是什么? 光生电子和空穴在反应过程中经历了什么? 为了回答这些问题, 需要在表征过程中对时间、空间和能量进行高分辨率的解析^[150]。因此加强相关基础理论的研究, 特别是发展先进的表征技术, 如原位超快光谱技术, 同步辐射技术等是至关重要的。(2) 加强多学科交叉融合, 结合不同学科领域的优势和经验, 扩展光催化剂的设计和研发思路。(3) 寻找合适的光催化剂仍然是整个水分解的核心任务。单个光催化剂只具有一定的功能。因此, 关键的挑战是设计一种具有高稳定性、高催化活性、低成本的光催化剂材料来促进水的分解, 实现光催化制氢的大规模应用^[151]。(4) 尽管一些常见的光催化材料非常适合概念验证研究, 但它们的效率低、成本高、难以商业化。因此, 未来的另一个方向是开发新材料和复合材料来替代贵金属催化剂, 以生产更廉价的光催化剂复合材料, 提高光催化剂的太阳能利用效率。

光电催化制氢方面: (1) 利用地壳中含量丰富的材料构建具有宽光谱吸收范围和载流子寿命长的光电极^[152]。(2) 通过改善光电化学池结构提高光电催化分解水制氢效率, 揭示和理解电极-电解质界面的机理是改进光电催化分解水系统的关键, 而这离不开在原位体系下的表征和研究^[153]。(3) 随着现代计算机技术的飞速发展, 分子模拟计算在催化领域已经成为一种十分重要的方法, 它可以帮助我们深入理解材料的界面性质和界面电荷行为。这种方法不仅可以为体系结构的设计提供坚实理论基础, 而且还可以为提高光催化分解水产氢效率提供新的途径。但是, 目前大部分理论只能计算小的体系, 体系最多不能超过 1000 个原子, 而且模拟时间尺度也只有几十皮秒。因此, 发展可用于计算较大体系的方法将是以后理论研究的重点^[154-155]。

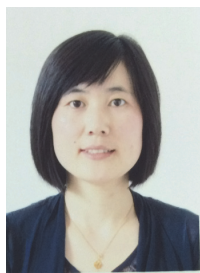
光电催化制氢方面: (1) 研究新型光伏材料。发展低成本且光电转换性能优异的光伏材料替代晶硅材料, 如铜铟镓硒(CIGS)和碲化镉薄膜材料。(2) 提高电解水制氢的效率, 降低电解水制氢的成本。重点在于电极、隔膜、催化剂等的研发, 在材料的制备过程中应该重视无缺陷合成技术(例如电沉积、喷雾热解法或溶剂热法, 以及用于多重分层的旋涂法)。这些技术能够减少器件制备过程中由于复合造成的损耗, 以设计更好的纳米结构和界面, 提高光生载流子寿命并促进电荷转移^[134]。(3) 必须改善光伏阵列与电解槽的连接方式, 提升设备的可靠性和经济性^[156]。

氢能作为新型清洁能源,发展前景广阔,可广泛应用于能源、交通运输、工业、建筑等领域,然而氢能的深入开发是一个复杂庞大的系统工程.氢气的产生、分离、纯化、运输以及高效利用等各个环节都存在许多挑战,例如氢气大规模低成本的获得、氢气的安全储存、加氢站等基础设施的建设等.但是,随着我国可再生能源的快速发展及国家政策的大力支持,科研学者的潜心攻关以及广大企业的积极参与,必将促进太阳能制氢的规模化和产业化发展.与此同时,在我国能源清洁化转型进程中,“太阳能+氢”的组合也将在脱碳减排工作中扮演着越来越重要的角色.

作者简介



安攀,中国石油大学(北京)在读研究生,2020年9月加入中国石油大学(北京)新能源与材料学院王雅君研究员课题组,主要研究方向为光催化和光电催化.



张庆慧,中国石油大学(北京)化学工程专业硕士学位,2008年9月起进入国家知识产权局专利局,现任材料部催化剂处副处长,长期从事化工、催化剂领域的专利审查工作,2013年起参与专利复审案件的审理,熟悉化工废气净化、废水处理等方向专利技术发展情况,目前致力于催化剂,尤其是光催化剂方向的研究工作.截至目前参与局级课题5项,发表文章2篇.



王雅君,研究员,博士生导师.2006年于清华大学获学士学位,2011年于清华大学获博士学位.2013年至今于中国石油大学(北京)从事光催化、光电催化、纳米材料合成等方面的研究.先后入选校优秀青年学者、石大学者、北京市科技新星等.

近年来在 *Energ. Environ. Sci.*、*Adv. Mater.*、*Appl. Catal. B-Environ.* 等刊物发表 SCI 收录论文 40 余篇.担任 *Nanomaterials* 客座编辑和 *Chinese Chemistry Letter*、*Petroleum Science*、*颗粒学报* 青年编委.获 2016 年教育部高等学校科学研究优秀成果奖(科学技术)自然科学奖一等奖,获 2021 年中国分析测试协会科学技术奖(CAIA 奖)一等奖等.

References

- [1] Gao, H. *International Petroleum Economics* **2021**, 29, 1 (in Chinese). (高虎, 国际石油经济, **2021**, 29, 1.)
- [2] Gong, X. *Beijing Planning Review* **2022**, (01), 67 (in Chinese). (龚翔, 北京规划建设, **2022**, (01), 67.)
- [3] Zhou, Y. M. *China Development Observation* **2021**, (Z1), 56 (in Chinese). (周亚敏, 中国发展观察, **2021**, (Z1), 56.)
- [4] Zhu, Y. F.; Yao, W. Q.; Zong, R. L. *Chinese J. Anal. Chem.* **2015**, 43, 393 (in Chinese). (朱永法, 姚文清, 宗瑞隆, 分析化学, **2015**, 43, 393.)
- [5] Li, F. H.; Liu, Y. H.; Mao, B. D.; Li, L. H.; Huang, H.; Zhang, D. Q.; Dong, W. X.; Kang, Z. H.; Shi, W. D. *Appl. Catal. B* **2021**, 292, 120154.
- [6] Zhou, Z. Y.; Xie, Y. N.; Zhu, W. Z.; Zhao, H. Y.; Yang, N. J.; Zhao, G. H. *Appl. Catal. B* **2020**, 286, 119868.
- [7] Photovoltaic hydrogen production + coupled coal production million tons of methanol zero carbon emission project signed a cooperation agreement, *Coal Chemical Industry* **2020**, 48, 44 (in Chinese). (光伏制氢+耦合煤制百万吨甲醇零碳排放项目签署合作协议, 煤化工, **2020**, 48, 44.)
- [8] Yang, Z.; Gao, X. X.; Jiang, X. J. *Metal Mine* **2017**, (03), 167 (in Chinese). (杨状, 高星星, 姜效军, 金属矿山, **2017**, (03), 167.)
- [9] Yang, Z.; Gao, X. X.; Zhao, T. L.; Li, Y.; Jiang, X. J.; Wang, J. *Metal Mine* **2017**, (07), 173 (in Chinese). (杨状, 高星星, 赵通林, 李洋, 姜效军, 王舰, 金属矿山, **2017**, (07), 173.)
- [10] Yang, Z.; Gao, X. X.; Zhao, T. L.; Li, Y.; Wang, J.; Tao, D. P.; Niu, W. J. *Journal of Liaoning University of Science and Technology* **2017**, 40, 368 (in Chinese). (杨状, 高星星, 赵通林, 李洋, 王舰, 陶东平, 牛文杰, 辽宁科技大学学报, **2017**, 40, 368.)
- [11] Li, C. *Solar Energy Conversion Science and Technology*, Science Press, Beijing, **2020** (in Chinese). (李灿, 太阳能转化科学与技术, 科学出版社, 北京, **2020**.)
- [12] Kudo, A.; Kato, H.; Tsuji, I. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1534.
- [13] Maeda, K.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7851.
- [14] Osterloh, F. E. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 35.
- [15] Kumar, A.; Navakoteswara Rao, V.; Kumar, A.; Mushtaq, A.; Sharma, L.; Halder, A.; Pal, S. K.; Shankar, M. V.; Krishnan, V. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 12, 12134.
- [16] Wang, J.; Yang, Z.; Yao, W. Q.; Gao, X. X.; Tao, D. P. *Appl. Catal. B* **2018**, 238, 629.
- [17] Abdul Nasir, J.; Islama, N.; Rehmana, Z.; Butler, I. S.; Munird, A.; Nishina, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, 259, 124140.
- [18] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- [19] Xiao, Y. Q. *Ph.D. Dissertation*, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, **2021** (in Chinese). (肖业权, 博士论文, 电子科技大学, 成都, **2021**.)
- [20] Ganguly, P.; Moussab Harb, M.; Cao, Z.; Cavallo, L.; Breen, A.; Dervin, S.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 1687.
- [21] Zhang, Y. C.; Nisha, A.; Pan, L.; Zhang, X. W.; Zou, J. J. *Adv. Sci.* **2019**, 1900053.
- [22] Biswal, B. P.; Vignolo-González, H. A.; Banerjee, T.; Grunenberg, L.; Savasci, G.; Gottschling, K.; Nuss, J.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11082.
- [23] Wang, Y. J.; Chen, J.; Liu, L. M.; Xi, X. X.; Li, Y. M.; Geng, Z. L.; Jiang, G. Y.; Zhao, Z. *Nanoscale* **2019**, 11, 1618.
- [24] Wang, Y. J.; Zhang, Y. N.; Jiang, Z. Q.; Jiang, G. Y.; Zhao, Z. W.; Q. H.; Liu, Y.; Xu, Q.; Duan, A. J.; Xu, C. M. *Appl. Catal. B* **2016**, 185, 307.
- [25] Cheng, H. F.; Huang, B. B.; Dai, Y. *Nanoscale* **2014**, 6, 2009.
- [26] Shi, M.; Li, G. N.; Li, J. M.; Jin, X.; Tao, X. P.; Zeng, B.; Pidko, E. A.; Li, R. G.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 6590.
- [27] Tang, Z. K.; Yin, W. J.; Le, Z.; Wen, B.; Zhang, D. Y.; Liu, L. M.; Lau, W. M. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 32764.
- [28] Mi, Y.; Wen, L. Y.; Wang, Z. J.; Cao, D. W.; Xu, R.; Fang, Y. G.; Yi-

- long Zhou, Y. L.; Lei, Y. *Nano Energy* **2016**, *30*, 109.
- [29] Fang, W. L.; Yao, S.; Wang, L.; Li, C. H. *J. Alloys Compd.* **2021**, *891*, 162081.
- [30] Di, J.; Xia, J. X.; Chisholm, F. M.; Zhong, J.; Chen, C.; Cao, X. Z.; Dong, F.; Chi, Z.; Chen, H. L.; Weng, Y. X.; Xiong, J.; Yang, S. Z.; Li, H. M.; Liu, Z.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807576.
- [31] Lin, H. Y.; Lee, T. H.; Sie, C. Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4055.
- [32] Zhang, G. K.; Zou, X.; Gong, J.; He, F. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Yang, X.; Hu, B. *J. Alloys Compd.* **2006**, *425*, 76.
- [33] Zhang, G. K.; He, F. S.; Zou, X.; Gong, J.; H. B.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Liu, Y. *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 82.
- [34] Unal, U.; Matsumoto, Y.; Tamoto, N.; Koinuma, M.; Machida, M.; Izawa, K. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 33.
- [35] Tian, M. K.; Shangguan, W. F. *J. Inorg. Mater.* **2011**, *26*, 513 (in Chinese). (田蒙奎, 上官文峰, 无机材料学报, **2011**, *26*, 513.)
- [36] Zou, Z. G.; Ye, J. H.; Arakawa, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 271.
- [37] Kato, H.; Asakura, K.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3082.
- [38] Song, K.; Yang, J.; Jiang, P. F.; Gao, W. L.; Cong, R. H.; Yang, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5786.
- [39] Chiou, Y. C.; Kumar, U.; Wu, J. C. S. *Appl. Catal., A* **2009**, *357*, 73.
- [40] Ma, Z. J.; Wu, K. C.; Sun, B. Z.; He, C. J. *Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8466.
- [41] Lin, X. P.; Huang, F. Q.; Wang, W. D.; Shan, Z. C.; Shi, J. L. *Dyes Pigm.* **2008**, *78*, 39.
- [42] Lin, X. P.; Huang, F. Q.; Wang, W. D.; Zhang, K. L. *Appl. Catal., A* **2006**, *307*, 257.
- [43] Kako, T.; Kikugawa, N.; Ye, J. H. *Catal. Today* **2008**, *131*, 197.
- [44] Hara, Y.; Takashima, T.; Kobayashi, R.; Abeyrathna, S.; Ohtani, B.; Irie, H. *Appl. Catal. B* **2017**, *209*, 663.
- [45] Maeda, K.; Lu, D. L.; Domen, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4986.
- [46] Zhang, L.; Song, Y.; Feng, J. Y.; Fang, T.; Zhong, Y. J.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 7697.
- [47] Zhong, Y. J.; Li, Z. S.; Zhao, X.; Fang, T.; Huang, H. T.; Qian, Q. F.; Chang, X. F.; Wang, P.; Yan, S. C.; Yu, Z. T.; Zou, Z. G. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7156.
- [48] Higashi, M.; Abe, R.; Teramura, K.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *452*, 120.
- [49] Yamasita, D.; Takata, T.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 591.
- [50] Liu, M. Y.; You, W. S.; Lei, Z. B.; Takata, T.; Domen, K.; Li, C. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 556.
- [51] Wu, P.; Wang, J. R.; Zhao, J.; Guo, L. J.; Osterloh, F. E. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15521.
- [52] Patnaik, S.; Martha, S.; Parida, K. M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 46929.
- [53] Wang, J.; Yang, Z.; Gao, X. X.; Yao, W. Q.; Wei, W. Q.; Chen, X. J.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 169.
- [54] Qi, K. Z.; Lv, W. X.; Khan, I.; Liu, S. Y. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 114.
- [55] Wang, D. K.; Zeng, H.; Xiong, X.; Wu, M. F.; Xia, M. R.; Xie, M. L.; Zou, J. P.; Luo, S. L. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 113.
- [56] Zhang, H.; Wang, L.; Xu, X. X. *Journal of Functional Polymers.* **2019**, *32*, 140 (in Chinese). (张杭, 王磊, 徐航勋, 功能高分子学报, **2019**, *32*, 140.)
- [57] Wang, Z.; Li, C.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2109.
- [58] Zou, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Nature* **2001**, *414*, 625.
- [59] Pan, C.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Matsumoto, T.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Domen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2955.
- [60] Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature* **2006**, *440*, 295.
- [61] Wang, L.; Wan, Y. Y.; Ding, Y. J.; Wu, S. K.; Zhang, Y.; Zhang, X. L.; Zhang, G. Q.; Xiong, Y. J.; Wu, X. J.; Yang, J. L.; Xu, H. X. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702428.
- [62] Jing, D. W.; L. Guo, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11139.
- [63] Zhu, C.; Liu, C. G.; Zhou, Y. J.; Fu, Y. J.; Guo, S. J.; Li, H.; Zhao, S. Q.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z. H. *Appl. Catal. B* **2017**, *216*, 114.
- [64] Ye, H. F.; Shi, R.; Yang, X.; Fu, W. F.; Chen, Y. *Appl. Catal. B* **2018**, *233*, 70.
- [65] Shi, R.; Ye, H. F.; Liang, F.; Wang, Z.; Li, K.; Weng, Y. X.; Lin, Z. S.; Fu, W. F.; Che, C. M.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705941.
- [66] Wolff, C. M.; Frischmann, P. D.; Schulze, M.; Bohn, B. J.; Wein, R.; Livadas, P.; Carlson, M. T.; Jäckel, F.; Feldmann, J.; Würthner, F.; Stolarczyk, J. K. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 862.
- [67] Liu, W.; Cao, L. L.; Cheng, W. R.; Cao, Y. J.; Liu, X. K.; Zhang, W.; Mou, X. L.; Jin, L. L.; Zheng, X. S.; Che, W.; Liu, Q. H.; Yao, T.; Wei, S. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9312.
- [68] Lin, L. H.; Lin, Z. Y.; Zhang, J.; Cai, X.; Lin, W.; Yu, Z. Y.; Wang, X. C. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 649.
- [69] Li, Y. R.; Wang, Y. Q.; Dong, C. L.; Huang, Y. C.; Chen, J.; Zhang, Z.; Meng, F. Q.; Zhang, Q. H.; Huangfu, Y. L.; Zhao, D. M.; Gu, L.; Shen, S. H. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3633.
- [70] Nishiyama, H.; Yamada, T.; Nakabayashi, M.; Maehara, Y.; Yamaguchi, M.; Kuromiya, Y.; Nagatsuma, Y.; Tokudome, H.; Akiyama, S.; Watanabe, T.; Narushima, R.; Okunaka, S.; Shibata, N.; Takata, T.; Hisatomi, T.; Domen, K. *Nature* **2021**, *598*, 304.
- [71] Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520.
- [72] Qi, Y.; Zhang, F. X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 827 (in Chinese). (祁育, 章福祥, 化学学报, **2022**, *80*, 827.)
- [73] Ma, Y.; Wang, X. L.; Jia, Y. S.; Chen, X. B.; Han, H. X.; Li, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9987.
- [74] Wang, Y. J.; Bai, W. K.; Wang, H. Q.; Jiang, Y.; Han, S. L.; Sun, H. Q.; Li, Y. M.; Jiang, G. Y.; Zhao, Z.; Huan, Q. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10734.
- [75] Wang, Y. J.; Bai, W. K.; Han, S. L.; Wang, H. Q.; Wu, Q. H.; Chen, J.; Jiang, G. Y.; Zhao, Z.; Xu, C. M.; Huan, Q. *Curr. Catal.* **2017**, *6*, 50.
- [76] Gan, J. Y.; Lu, X. H.; Tong, Y. X. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7142.
- [77] Liu, X.; Wang, F. Y.; Wang, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7894.
- [78] McCrory, C. C. L.; Jung, S. H.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347.
- [79] Sarnowska, M.; Bienkowski, K.; Barczuk, P. J.; Solarska, R.; Augustynski, J. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600526.
- [80] Sfaelou, S.; Pop, L. C.; Monfort, O.; Dracopoulos, V.; Lianos, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 5902.
- [81] Han, L.; Dong, S. J.; Wang, E. K. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266.
- [82] Kwong, W. L.; Lee, C. C.; Messinger, J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10941.
- [83] Sayama, K.; Nomura, A.; Zou, Z. G.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H.; *Chem. Commun.* **2003**, *290*, 2908.
- [84] Quiñero, J.; Villarreal, T. L.; Gómez, R. *Appl. Catal. B* **2016**, *194*, 141.
- [85] Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z. X.; Tang, J. W. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731.
- [86] Antony, R. P.; Bassi, P. S.; Abdi, F. F.; Chiam, S. Y.; Ren, Y.; Barber, J.; Loo, J. S. C.; Wong, L. H. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 173.
- [87] Bai, J.; Wang, R.; Li, Y. P.; Tang, Y. Y.; Zeng, Q. Y.; Xia, L. G.; Li, X. J.; Li, J. H.; Li, C. L.; Zhou, B. A. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *311*, 51.
- [88] Xia, L. G.; Bai, J.; Li, J. H.; Zeng, Q. Y.; Li, X. J.; Zhou, B. X. *Appl. Catal. B* **2016**, *183*, 224.
- [89] Ayoung, B.; Choi, W.; Park, H. *Appl. Catal. B* **2011**, *110*, 207.
- [90] Warren, S. C.; Voitchovsky, K.; Dotan, H.; Leroy, C. M.; Cornuz, M.; Stellacci, F.; Hébert, C.; Rothschild, A.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 842.
- [91] Tilley, S. D.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6405.
- [92] Wang, L.; Lee, C. Y.; Mazare, A.; Lee, K.; Müller, J.; Spiecker, E.; Schmuki, P. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 77.
- [93] LaTempa, T. J.; Feng, X. J.; Maggie Paulose, M.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16293.
- [94] Mohapatra, S. K.; John, S. E.; Banerjee, S.; Misra, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3048.
- [95] Wu, L. Z.; Zhang, T. R. *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 651.
- [96] Li, Y. B.; Takata, T.; Cha, D.; Takanabe, K.; Tsutomu Minegishi, T.; Jun Kubota, J.; Domen, K. *Adv. Mater.* **2012**, *25*, 125.
- [97] Xiao, Y. Q.; Feng, C.; Fu, J.; Wang, F. Z.; Li, C. L.; Kunzelmann, V. F.; Jiang, C. M.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Ian D. Sharp, I. D.; Domen, K.; Li, Y. B. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 932.
- [98] Zheng, J. Y.; Zhou, H. J.; D. Zou, Y. Q.; Wang, R. L.; Lyu, Y. H.; Jiang, S. P.; Wang, S. Y. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 8.
- [99] Zhang, Z. H.; Dua, R.; Zhang, L. B.; Zhu, H. B.; Zhang, H. N.; Wang, P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1709.
- [100] Yang, W.; Moon, J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20467.
- [101] Wang, K.; Huang, D. W.; Yu, L.; Feng, K.; Li, L. T.; Harada, T.; Ikeda, S.; Jiang, F. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3090.
- [102] Yokoyama, D.; Minegishi, T.; Jimbo, K.; Hisatomi, T.; Ma, G.; Katayama, M.; Kubota, J.; Katagiri, H.; Domen, K. *Appl. Phys. Express* **2010**, *3*, 101202.
- [103] Paracchino, A.; Brauer, J. C.; Moser, J. E.; Thimsen, E.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7341.

- [104] Hacıalioglu, S.; Meng, F.; Jin, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1174.
- [105] Gerischer, H. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 82, 133.
- [106] Paracchino, A.; Mathews, N.; Hisatomi, T.; Stefik, M.; Tilley, S. D.; Gratzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8673.
- [107] Pan, L. F.; Kim, J. H.; Mayer, M. T.; Son, M.-K.; Ummadisingu, A.; Lee, J. S.; Hagfeldt, A.; Luo, J. S.; Grätzel, M. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 412.
- [108] Yang, W.; Kim, J. H.; Hutter, O. S.; Phillips, L. J.; Tan, J.; Park, J.; Lee, H.; Major, J. D.; Lee, J. S.; Moon, J. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 861.
- [109] Kim, J.; Yang, W.; Oh, Y.; Lee, H.; Lee, S.; Shin, H.; Kim, J.; Moon, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 2180.
- [110] Tang, R.; Wang, X.; Lian, W.; Huang, J.; Wei, Q.; Huang, M.; Yin, Y.; Jiang, C.; Yang, S.; Xing, G.; Chen, S.; Zhu, C.; Hao, X. J.; Green, M. A.; Chen, T. *Nat. Energy* **2020**, 5, 587.
- [111] Zhou, Y.; Leng, M. Y.; Xia, Z.; Zhong, J.; Song, H. B.; Liu, X. S.; Yang, B.; Zhang, J. H.; Hutter, O. S.; Phillips, L. J.; Han, J. B.; Cheng, Y. B.; Tang, J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301846.
- [112] Guíjarro, N.; Lutz, T.; Lana-Villarreal, T.; O'Mahony, F.; Gomez, R.; Haque, S. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1351.
- [113] Yang, W.; Kim, J. H.; Hutter, O. S.; Phillips, L. J.; Tan, J. W.; Park, J.; Lee, H.; Major, J. D.; Lee, J. S.; Moon, J. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 861.
- [114] Tan, J. W.; Yang, W.; Lee, H.; Park, J.; Kim, K.; Hutter, O. S.; Phillips, L. J.; Shim, S.; Yun, J.; Park, Y.; Lee, J.; Major, J. D.; Moon, J. *Appl. Catal. B* **2021**, 286, 119890.
- [115] Zhou, H. P.; Feng, M. L.; Song, K. N.; Liao, B.; Wang, Y. C.; Liu, R. C.; Gong, X. N.; Zhang, D. K.; Cao, L. F.; Chen, S. J. *Nanoscale* **2019**, 11, 22871.
- [116] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.
- [117] Hsueh, H. C.; Vass, H.; Clark, S. J.; Ackland, J.; Crain, J. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 16750.
- [118] Wang, K.; Li, Y.; Li, L.; Wang, C.; Fang, Y.; Zhao, W.; Cai, H.; Sun, F.; Jiang, F. *Appl. Catal. B* **2021**, 297, 120437.
- [119] Yang, W.; Moon, J. *ChemSusChem* **2019**, 12, 1889.
- [120] Rovelli, L.; Tilley, S. D.; Sivula, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8018.
- [121] Jiang, F.; Gunawan; Harada, T.; Kuang, Y.; Minegishi, T.; Domen, K.; Ikeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13691.
- [122] Tay, Y. F.; Kaneko, H.; Chiam, S. Y.; Lie, S.; Zheng, Q. S.; Wu, B.; Hadke, S. S.; Su, Z. H.; Bassi, P. S.; Bishop, D.; Sum, T. C.; Minegishi, T.; Barber, J.; Domen, K.; Wong, L. H. *Joule* **2018**, 2, 537.
- [123] Feng, K.; Huang, D. W.; Li, L. T.; Wang, K.; Li, J. B.; Harada, T.; Ikeda, S.; Jiang, F. *Appl. Catal. B* **2020**, 268, 118438.
- [124] Jiang, F.; Li, S. T.; Ozaki, C.; Harada, T.; Ikeda, S. *Sol. RRL* **2018**, 2, 1700205.
- [125] Liu, G. J.; Ye, S.; Yan, P. L.; Xiong, F. Q.; Fu, P.; Wang, Z. L.; Chen, Z.; Shi, J. Y.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1327.
- [126] Victoria, M.; Haegel, N.; Peters, I. M.; Sinton, R.; Jäger-Waldau, A.; del Cañizo, C.; Breyer, C.; Stocks, M.; Blakers, A.; Kaizuka, I.; Komoto, K.; Smets, A. *Joule* **2021**, 5, 1041.
- [127] Zeng, K.; Zhang, D. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, 36, 307.
- [128] Liu, J. Y.; Zhang, H.; Lei, M. J.; Xue, Y. Z. *Renewable Energy* **2014**, 32, 1603 (in Chinese). (刘金亚, 张华, 雷明镜, 薛演振, 可再生能源, **2014**, 32, 1603.)
- [129] Lin, J. Y.; Zhu, L. N.; Zhu, L. Y. *Contemporary Chemical Industry* **2021**, 50, 2429 (in Chinese). (林佳怡, 朱丽娜, 朱凌岳, 当代化工, **2021**, 50, 2429.)
- [130] Lewis, N. S. *Science* **2016**, 351, aad1920.
- [131] Nielander, A. C.; Shaner, M. R.; Papadantonakis, K. M.; Francis, S. A.; Lewis, N. S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 16.
- [132] Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q. X.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6446.
- [133] Khaselev, O.; Turner, J. A. *Science* **1998**, 280, 425.
- [134] Chatterjee, P.; Ambati, M. S. K.; Chakraborty, A. K.; Chakraborty, S.; Biring, S.; Ramakrishna, S.; Wong, T. K. S.; Kumar, A.; Lawaniya, R.; Dalapati, G. K. *Energy Convers. Manage.* **2022**, 261, 115648.
- [135] Bonke, S. A.; Wiechen, M.; MacFarlane, D. R.; Spiccia, L. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2791.
- [136] Sapountzi, F. M.; Gracia, J. M.; Weststrate, C. J.; Fredriksson, H. O. A.; Niemantsverdriet, J. W. *Energy Combust. Sci.* **2017**, 58, 1.
- [137] Ager, J. W.; Shaner, M. R.; Walczak, K. A.; Sharp, I. D.; Ardo, S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2811.
- [138] Polman, A.; Knight, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B.; Sinke, W. C. *Science* **2016**, 352, aad4424.
- [139] Zhang, K.; Ma, M.; Li, P.; Wang, D. H.; Park, J. H. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1600602.
- [140] Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4645.
- [141] McCrory, C. C. L.; Jung, S. H.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4347.
- [142] Xu, B. M. *Democracy and Science* **2017**, (05), 23 (in Chinese). (徐保民, 民主与科学, **2017**, (05), 23.)
- [143] Welter, K.; Becker, J. P.; Finger, F.; Jaegermann, W.; Smirnov, V. *Energy Fuels* **2021**, 35, 839.
- [144] Finger, F.; Welter, K.; Urbain, F.; Smirnov, V.; Kaiser, B.; Jaegermann, W. *Z. Phys. Chem.* **2020**, 234, 1055.
- [145] Urbain, F.; Smirnov, V.; Becker, J. P.; Rau, U.; Ziegler, J.; Kaiser, B.; Jaegermann, W.; Finger, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, 140, 275.
- [146] Xiao, X.; Liu, S. S.; Huang, D. K.; Lv, X. W.; Li, M.; Jiang, X. X.; Tao, L. M.; Yu, Z. H.; Shao, Y.; Wang, M. K.; Shen, Y. *ChemSusChem* **2019**, 12, 434.
- [147] Luo, J. S.; Im, J.-H.; Mayer, M. T.; Schreier, M.; Nazeeruddin, M. K.; Park, N.-G.; Tilley, S. D.; Fan, H. J.; Grätzel, M. *Science* **2014**, 345, 1593.
- [148] Huang, H. *Engineering Research Engineering from an Interdisciplinary Perspective* **2017**, 9, 547 (in Chinese). (黄辉, 工程研究-跨学科视野中的工程, **2017**, 9, 547.)
- [149] Li, R. G. *Chin. J. Catal.* **2017**, 38, 5.
- [150] Wang, Z. L.; Wang, L. Z. *Sci. China Mater.* **2018**, 61, 806.
- [151] Wu, Z.; Sun, L.; Lin, C. J. *Electrochemistry* **2019**, 25, 529 (in Chinese). (吴芝, 孙岚, 林昌健, 电化学, **2019**, 25, 529.)
- [152] Yao, T. T.; An, X. R.; Han, H. X.; Chen, J. Q.-J.; Li, C. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1800210.
- [153] Saraswat, S. K.; Rodene, D. D.; Gupta, R. B. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, 89, 228.
- [154] Stier, W.; Prezhdo, O. V. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* **2003**, 630, 33.
- [155] Sang, L. X.; Zhang, Y. D.; Wang, J.; Liu, Z. L. *Journal of Beijing University of Technology* **2016**, 42, 1082 (in Chinese). (桑丽霞, 张钰栋, 王军, 刘中良, 北京工业大学学报, **2016**, 42, 1082.)
- [156] Yang, J.; Sun, H. R.; Zhang, W. S.; Zhang, D. H.; Hu, Y.; Zhang, W.; Guo, Y. Q. *Power Station Systems Engineering* **2022**, 38, 79 (in Chinese). (杨锦, 孙浩然, 张文帅, 张定海, 胡洋, 张伟, 郭宇强, 电站系统工程, **2022**, 38, 79.)

(Cheng, B.)