

光电解水

PART I 基本原理

1	介绍	2
1.1	能源挑战	2
1.2	可获得能源	3
1.3	太阳能到燃料	4
1.4	太阳能制氢	6
1.5	PEC 水分解	7
1.6	PEC 水分解材料体系	7

1 介绍

1.1 能源挑战

21 世纪人类面临的主要挑战之一是为世界人口提供足够的能源以满足预期的生活水平。当前（2011 年）全球近 70 亿人口的电力消耗为 15 TW，这些数字是预计到 2050 年将增加到约 90 亿和 30 TW。目前提供约 85% 的能源供应的化石燃料将无法跟上这种需求的增长。从长远来看，这只是可用储备的问题。根据目前的消耗速度，煤炭的估计储量为 150-400 年，石油为 40-80 年，天然气为 60-160 年。但储量减少的影响将在更短的时间范围内显现。这是因为可利用储量越来越难以恢复，生产高峰将在供应耗尽之前出现。根据国际能源署的数据，常规（易采）石油的产量在 2006 年已经见顶。油价自 2001 年以来急剧上升，而且不太可能回到 2001 年之前（经通胀修正）的水平。

也许与使用化石燃料相关的更严重的问题是对环境的影响。这方面的主要问题是温室气体的排放，尤其是二氧化碳，以及它们对全球变暖的贡献。自工业革命开始以来，大气中的二氧化碳水平已从 280 ppm 上升到 394 ppm，目前正在以大约 2 ppm/年的速度上升。根据国际气候变化专门委员会 (IPCC) 的说法，二氧化碳水平超过 450 ppm 具有导致全球变暖超过 2 °C 的高风险。这种现象很可能对生态系统和人类社会产生严重的不利影响，其影响将贯穿整个世纪。如果温度变化可以限制在 2° C 以下，那么社会就很有可能适应。多项研究一致认为，当前的十年，即 2010 年至 2020 年，是一个关键的十年。除非我们能够在未来 10 年内大幅减少二氧化碳排放，否则超过 450 ppm 的水平似乎是不可避免的。

为了减少我们对化石燃料的依赖并控制二氧化碳排放，我们需要向新的、可持续的能源进行大规模转型。尽管如今大多数科学家和政治家都同意这种转变是不可避免的，但对于要遵循的路线以及可以而且应该做到的速度仍有很多不确定性。通常情况下，某条路线的可行性是由经济因素决定的，而不是技术障碍。正如我们在本章后面和章节中看到的那样。成本确实是本书主题的光电化学水分解路线的一个至关重要的因素。

1.2 可获得能源

虽然对各种可持续能源和选项的深入审查远远超出了本章的范围，但简要考虑其估计的全球发电能力（表 1.1）是有益的。任何未来的能源基础设施几乎肯定会由各种技术的混合以及其他技术，根据当地情况（地理、气候、人口密度）确定特定区域的最佳组合。由于在太瓦级上实施这些选项中的任何一个都需要付出巨大的努力，因此化石燃料很有可能在未来几十年继续发挥重要作用。原则上，估计的化石燃料总储量可以在至少几个世纪内维持 25-30-TW 的能源消耗。然而，这需要使用未经证实的技术大规模有效地捕获和储存二氧化碳。

Table 1.1 Overview of global power generating capacities of sustainable energy sources [5, 6]

Energy source	Power (TW)	Remarks
Wind	4	Represents 10–15% of global technical potential for on- and off-shore installations
Hydroelectric	1–2	Remaining untapped potential is 0.5 TW
Tidal and ocean currents	<2	
Geothermal	12	Only a small fraction of this can be exploited
Biomass	10	Requires 10% of earth's land surface to be covered with switchgrass
Nuclear	10	Requires construction of a 1-GW _{peak} power plant every 35 h for the next 40 years. Finite uranium supplies imply need for fast breeder or thorium reactors
Solar	>20	Requires 0.16% of the earth's surface to be covered with 10% efficient solar cells. Total solar power reaching the earth's surface is 120,000 TW

在表 1.1 所示的来源中，太阳能是唯一有潜力满足我们所有能源需求的来源。要从太阳产生 20 TW 的电力，需要覆盖 10% 效率太阳能电池的面积约为 816,000 平方公里，相当于约 900 × 900 平方公里的面积。虽然这在投影到非洲时看起来相对较小，但应该意识到这等于法国和德国的总表面积。用太阳能电池覆盖如此大的区域是一项艰巨的任务，即使这是在（去中心化的）全球范围内进行的。为了说明这一点，在接下来的 40 年中，需要平均每秒生产 650 平方米的太阳能电池板，每年 365 天，每天 24/7，以达到 20 TW 的峰值功率。

太阳能电池市场目前正以每年 35-40% 的速度增长，是当今增长最快的市场之一。2010 年全球太阳能电池产量达到 16.6 GW 峰值，总装机容量约为 40 GW。虽然很难预测未来几十年

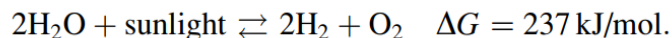
这个市场将如何发展，但估计到 2050 年光伏装机容量将达到 3 至 7 TW。无论涉及的不确定性如何，毫无疑问太阳能将成为能源的重要组成部分在未来的几十年里。

1.3 太阳能到燃料

随着太阳能对总能源结构的贡献增加，电网运营商难以应对太阳能的间歇性（昼夜循环，云）。在某一点上，基于网格的存储容量将被超过，需要实施大规模的储能解决方案。更有吸引力的可能性之一是将太阳能存储在化学燃料的形式。可见光光子的能量范围在 1-3 eV 或 100-300 kJ/mol 之间，这对于许多化学合成来说已经足够了。与电池和机械或基于重力的存储系统（如飞轮和抽水蓄水池）相比，化学燃料结合了高能量存储密度和易于运输的优点。化学燃料的例子包括氢气、甲烷、甲醇、汽油、柴油等。

除了氢，所有这些例子都需要碳源。而考虑到第 1 节中讨论的环境问题，CO₂ 是一个明显的候选者。从大气中捕获 CO₂，由于其浓度低性质，因此需要付出巨大的熵代价。以化石燃料为基础的发电厂似乎是高浓度二氧化碳的有吸引力的点源，但目标首先是避免使用化石燃料。一个概念上更有吸引力的路线是捕捉 CO₂，例如由汽车排放，并通过合成燃料来重新利用它。这将关闭 CO₂ 回路。将面临的挑战之一必须解决的是最大限度地减少捕获二氧化碳所涉及的能量损失。CO₂ 的直接光（电）化学转化为燃料似乎更具挑战性，因为将 CO₂ 转化为甲醇或甲烷的电化学半反应分别涉及复杂的六电子和八电子转移步骤。

基于这些考虑，将太阳能转化为氢气似乎是一条更具吸引力的途径。水是一种方便且丰富的氢气来源，可用的水绰绰有余。粗略的计算表明，大约需要 3.5×10^{13} L 的水来储存世界在 1 年内使用的能源 (4.7×10^6 J) 以氢的形式存在。这相当于年降雨量的 0.01%，或世界海洋中水量的 0.000002%。水分解反应可以写成：



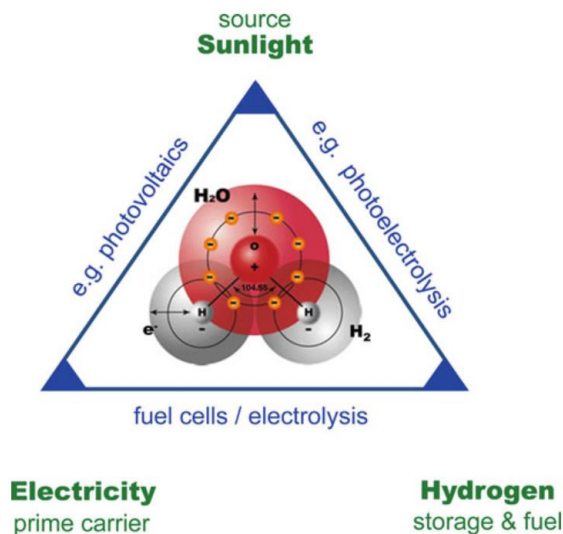


Fig. 1.2 Possible future energy triangle (courtesy of Dr. Andreas Luzzi)

Table 1.2 Gravimetric and volumetric energy densities of several fuels (at 1 bar)

Fuel	Energy density	
	Gravimetric (MJ/kg)	Volumetric (MJ/L)
Coal	24	—
Wood	16	—
Gasoline (petrol)	44	35
Diesel	46	37
Methanol	20	18
Natural gas	54	0.036
Hydrogen	143	0.011

还原半反应是一个简单的二电子转移反应，而四电子参与水氧化形成氧气。虽然并非微不足道，但光氧化水比光还原二氧化碳要容易得多。此外，氢可以很容易地转化为电能，然后再通过燃料电池和电解槽返回。这为未来能源基础设施提供了前景。阳光、氢气和电力，如图 1.2 所示。

与氢相关的主要问题之一是难以储存。虽然氢具有非常高的重量能量密度，但体积能量密度却相当低（表 1.2）。解决方案可以以高压存储容器（高达 700 bar）、液体低温存储或高表面积金属有机框架 (MOF) 或笼形水合物笼中的物理吸附的形式找到。

另一种解决方案是通过形成化学键来储存氢。这可以在金属氢化物的形式，如 MgH_2 、 LaNi_5H_6 和 LiBH_4 或氢气直接和 CO_2 制造化学燃料。后者是比直接更容易的路线 CO_2 的光化学或电化学活化。例如， CO_2 和氢气可以通过轻微吸热的逆水煤气变换反应转化为 CO ：



可以使用膜分离出 CO 和 H_2 （合成气），并使用成熟的 Fischer-Tropsch 技术将其转化为液态烃燃料，例如甲醇和柴油。

1.4 太阳能制氢

存在许多将水和阳光转化为氢的途径：

- 光电化学分解水
- 光催化分解水
- 耦合光伏电解系统
- 热化学转化
- 光生物学方法
- 分子人工光合作用
- 等离子化学转化
- 机械催化、磁解、辐解等。

其中一些方法在 Rajeshwar 和 Grimes 最近的书中有更详细的描述。这本书只关注列表中的第一种方法：用半导体光电极进行光电化学水分解。这种方法吸引人的原因有几个。主要优点之一是氢气和氧气在不同的电极上产生。这避免了严重的安全问题并允许轻松分离这些气体，而无需为后分离付出沉重的能量损失。第二个优点是它可以在室温下进行，即不需要大规模太阳能

浓缩器将限制其应用到世界各地的阳光充足之处。第三个优点是光电化学水分裂装置可以完全由无机材料构成。这提供了有机或生物系统难以实现的一定程度的化学稳定性和耐久性。

1.5 PEC 水分解

应该指出的是，上述光电化学（PEC）系统的优点同样适用于耦合光伏电解系统。这种系统的所有必要组件（太阳能电池、电解槽、dc-dc 转换器）都可以在市场上买到，并且已经证明了大约 8% 的太阳能到氢的效率。因此，这种方法可以被视为 PEC 水分解的基准。与光伏 + 电解相比，PEC 方法具有两个潜在优势。第一个优势在于，商用电解槽需要 ~ 1.9 V 的电池电压才能达到 ~ 1 A/cm² 的最佳工作电流密度。由于水分解所需的热力学电位为 1.23 V，因此总能量转换效率的上限为 65% (1.23/1.9)。相比之下，浸入水中的半导体光电极的电流密度要小得多（最多 10-20 mA/cm²），因此所需的过电位要低得多。第二个优点是 PEC 系统可以构建为单一的单片器件。这需要更少的包装组件（框架、玻璃、连接等），并可能显著降低成本。每公斤氢气的成本实际上是关键的基准数字。光伏+电解生产氢气的估计成本超过 8 美元/kg，远高于美国能源部为未来制氢途径设定的 2-4 美元/kg 目标。正如在章节中更详细地讨论的那样。如图 7 和 8 所示，光电化学水分解可能提供一条使制氢成本降低 3-5 美元/公斤的途径，这与现有能源相比具有竞争力。

1.6 PEC 水分解材料体系

PEC 系统的关键组件是半导体光电极。理想的光电极同时完成多项任务：光吸收、电荷分离、电荷传输以及在其表面析出 H₂ 或 O₂。此外，它需要在水溶液中表现最佳，并具有低成本制造的潜力。尚未发现能满足这些矛盾要求的半导体材料。这意味着必须进行权衡，导致开发出不同材料实现不同功能的复合光电极。

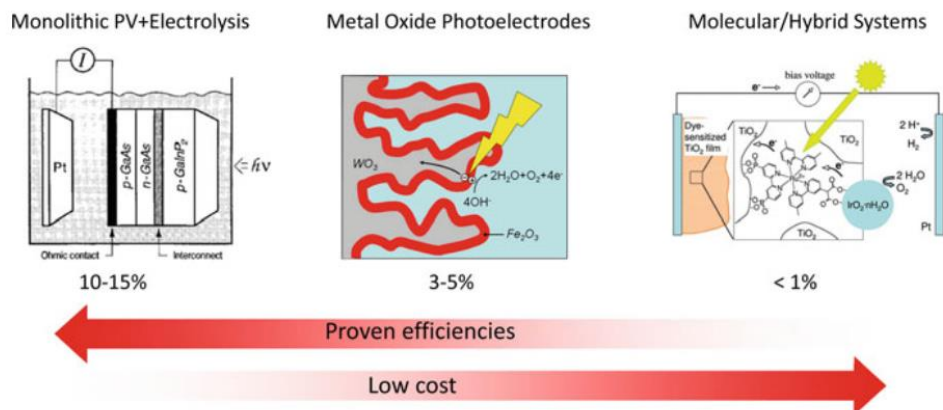


Fig. 1.3 Different approaches toward photoelectrochemical water splitting [9–11]. *Left-hand figure* from ref. [9], reprinted with permission from AAAS. *Right-hand figure* reprinted with permission from ref. [11], copyright 2009 American Chemical Society

图 1.3 说明了该领域目前正在研究的一些方法。左图显示了由 John Turner 小组在 NREL 开发的单片 PEC 器件。它基于 p 型 GaInP2 光电阴极，其偏置为一个集成 GaAs pn 结。凭借令人印象深刻的 **12.4%** 的太阳能到氢效率，这个例子经常被引用作为 PEC 设备的效率基准。这种方法要解决的挑战是所采用的半导体材料在水中的固有稳定性差（寿命只有几个小时）以及 GaAs 和 GaInP 化合物的高昂成本。图 1.3 右侧所示的方法代表了一种成本更低的解决方案。据宾夕法尼亚州立大学的 Thomas Mallouk 小组报道，它由染料敏化的纳米多孔 TiO2 系统组成，其中通过将 IrO2 纳米颗粒连接到基于钌的染料分子来催化水氧化。染料分子和二氧化钛分别作为光吸收中心和电荷分离器。该系统面临的挑战是通过优化光生载流子反应的动力学途径来提高性能（目前小于 1% 的量子产率）和 Ru 基染料的降解。

图 1.3 中间部分显示了一种方法，其中金属氧化物半导体，如 Fe2O3 和 WO3 用作光吸收剂和电荷分离器。通常需要无机催化剂如 IrO 或钴基化合物来催化析氧反应。这些系统由作者在 EPFL 和 TU Delft 的小组以及世界各地的许多其他小组进行研究。使用金属氧化物的主要优点是它们的低成本和优异的水溶液（光）腐蚀稳定性——尽管这确实取决于溶液的 pH 值和金属氧化物的选择。基于金属氧化物的吸收剂的主要挑战之一是适度的光吸收和较差的电荷传输特性的结合。已经以介孔材料、客体纳米结构(guest-host nanostructures)、串联结、等离子体激元和新金属氧化物半导体的组合搜索方法的形式提出了这些和其他挑战的解决方案。第 4、5、6、7 和 9 章讨论了过去几年该领域报道的激动人心的发展。