

P-N 半导体复合型光电极分解水的原理及应用*

李国强 于涛[†] 邹志刚

(南京大学物理系 环境材料与再生能源研究中心 南京 210093)

摘要 利用太阳光分解水制氢是解决能源短缺的重要途径. 文章概述了光电极分解水的原理, P-N 半导体复合型光电极的两种结构及其近期的科研成果. 对开展全氧化物混合光电极的研究进行了简介和展望.

关键词 光电极, P-N 半导体复合型光电极, 分解水制氢, 全氧化物混合光电极

Principle and application of water decomposition with P-N semiconductor composite photoelectrodes

LI Guo-Qiang YU Tao[†] ZOU Zhi-Gang

(Ecomaterials and Renewable Energy Research Center, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract The decomposition of water into hydrogen using solar energy is an important approach for solving the global energy crisis. The principle of water decomposition by using photoelectrodes is described, and new developments in the research on two types of P-N semiconductor composite photoelectrode structure are summarized. Research on oxide hybrid photoelectrodes is also reviewed.

Keywords photoelectrode, P-N semiconductor composite photoelectrode, decomposition of water into hydrogen, oxide hybrid photoelectrode

1 引言

随着现代社会的繁荣发展和人们生活水平的迅速提高, 能源供给问题成为制约社会发展的瓶颈, 是目前人类需要集中力量解决的中心问题之一^[1]. 迄今为止, 人类社会的能源供给并不安全, 全球正面临严重的能源危机. 目前人们赖以生存的能源主要是化石能源, 但它的地球储量有限, 价格一路攀升, 这严重影响了该类能源的长期稳定的供给. 另一方面, 化石能源的大量消耗会产生 CO₂、氮氧化物以及硫化物等污染物, 对环境造成严重破坏, 而且 CO₂ 的大量排放还会造成一个更严重的全球性环境问题——“温室效应”^[2]. 因此, 各国政府以及大的商业公司一直致力于寻找能够替代化石能源的安全无污染的能源, 试图从根本上解决人类面临的能源与环

境问题.

氢被认为是一种未来的能源, 如何开发和利用氢能已经引起各国政府尤其是日本和美国的重视^[3]. 氢有很多潜在的用途: 它可以作为无污染的汽车动力源、家庭生活加热源以及飞行器的燃料等^[2]. 而且氢作为一种能源有其独特的优点:

(1) 无污染. 其氧化产物是水, 对环境不会产生任何污染.

(2) 原料丰富. 目前可以产氢的原料有很多种, 包括各种碳氢化合物如醇类、烷烃等, 然而, 在诸多制氢原料中最重要的是水, 它是地球上最丰富的自然资源.

* 国家自然科学基金(批准号: 20373025, 50472067), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2004212)资助项目

2005-05-18 收到初稿, 2005-06-23 修回

[†] 通讯联系人. Email: yutao@nju.edu.cn

现在制氢的方式主要有以下几种^[2]：

(1)通过裂解有机物制氢. 此方法在产生氢的同时会有 CO_2 产生, 和化石能源一样会对环境产生影响.

(2)利用电能电解水制氢. 这种方法需要消耗大量的电能, 目前电能主要来自火力发电(火电)和水力发电(水电)两种. 其中, 火电需要燃烧煤等化石能源, 同样会对环境产生影响; 水电需要大坝和大面积的湖面, 受地理条件限制严重^[1].

(3)在光电化学电池系统中利用太阳光分解水制氢. 这种方法使用太阳光和水这两种清洁丰富的自然资源, 将无法储存的光电流转化为可以储存的能源——氢, 被认为是最好的制氢方法^[2].

利用太阳光分解水制氢的关键是在光电化学系统中要引入一个合适的光电极. 这种光电极要满足材料学和电化学方面的诸多要求, 如要有合适的带隙、平带电势、肖特基势垒、电阻、赫姆霍兹电势, 还要具有耐腐蚀性以及特定的微结构. 除满足上述要求外, 还要对光电极的制备过程进行优化, 使整个光分解水制氢系统达到产氢效率高、性能稳定、生产成本低廉以及易于维护等实用化的要求^[2].

Fujishima 和 Honda^[4]两位日本学者于 1972 年在 Nature 上发表了第一篇利用 TiO_2 光电极在光电化学系统中分解水制氢的研究报告. 自那时起, 大量关于光电极材料及其结构对制氢转换效率的影响的报道相继发表, 其中针对 P-N 半导体复合型光电极的研究工作受到广泛的关注.

P-N 半导体复合型分解水光电极包括以下两类：

(1)利用 p 型材料代替金属作为阴极, n 型材料作为光阳极；

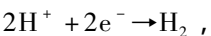
(2)集成 p-n 结的复合型光电极.

2 光电极分解水的原理

图 1 所示是分解水光电化学电池(photoelectrochemical cell, PEC)的结构示意图.

当一束光照射到光阳极上时, 光阳极材料中将有电子-空穴对($e^- - h^+$)被激发出来, 他们将参与如下电极反应：

阴极上发生的反应：



光阳极上发生的反应：

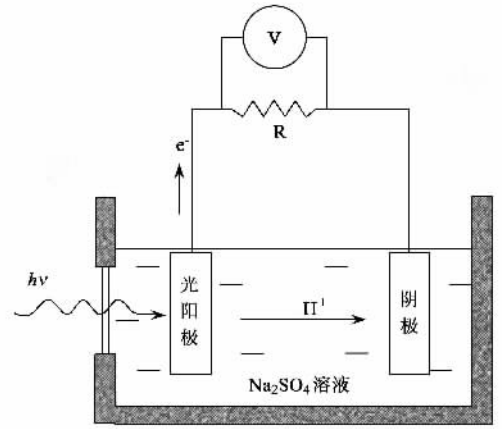
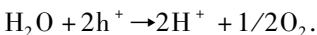


图 1 分解水光电化学电池的结构. R 是负载, V 是电压表, \uparrow 表示电子流向, Na_2SO_4 溶液是电解质溶液, $h\nu$ 是光子能量^[2]

在 PEC 系统中, 通常用金属作阴极, 用单一 n 型半导体材料作光阳极. 我们以 n 型半导体阳极与金属阴极组成的系统为例来说明 PEC 系统分解水的电化学反应链的形成过程, 如图 2 所示. 其中图 2 (a) 给出了 PEC 系统各重要组成部分相互独立时的能带结构(此处考虑 $E_F^1 > E_F^2$ 的情况), 其中电解液的能带是用于在水分解中发生氧化还原反应的电极电位 H^+/H_2 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 来表示的. 在无光照的情况下, 当阳极与阴极相连时, 由于半导体的费米能级 E_F^1 比金属的费米能级 E_F^2 高, 电子会从半导体流向金属直到两者费米能级的高度相等为止, 结果会造成半导体阳极表面发生能带弯曲[如图 2(b)]. 由于金属阴极的费米能级 E_F^2 比 H^+/H_2 相应的电极电位低, 这时还不能发生上述阴极反应, 实现分解水制氢. 当光照射到光阳极上时, 光阳极材料中有电子-空穴对被激发, 使系统的费米能级抬高, 造成光阳极表面的能带弯曲程度变小, 但是此时金属阴极的费米能级 E_F^2 仍然低于 H^+/H_2 [如图 2(c)], 仍不能实现分解水. 只有在光照下同时外加阳极偏压时, 金属阴极的费米能级 E_F^2 才高于 H^+/H_2 , 实现水的分解[如图 2(d)]. PEC 分解水制氢与光催化分解水制氢的不同之处在于, 前者氢气和氧气在不同的电极上产生, 可实现氢氧的空间分离, 而后者不能实现氢氧的空间分离, 得到的是氢气和氧气的混合气体^[2].

3 P-N 半导体复合型光电极的结构

在用单一材料作为光阳极无法继续提高转换效

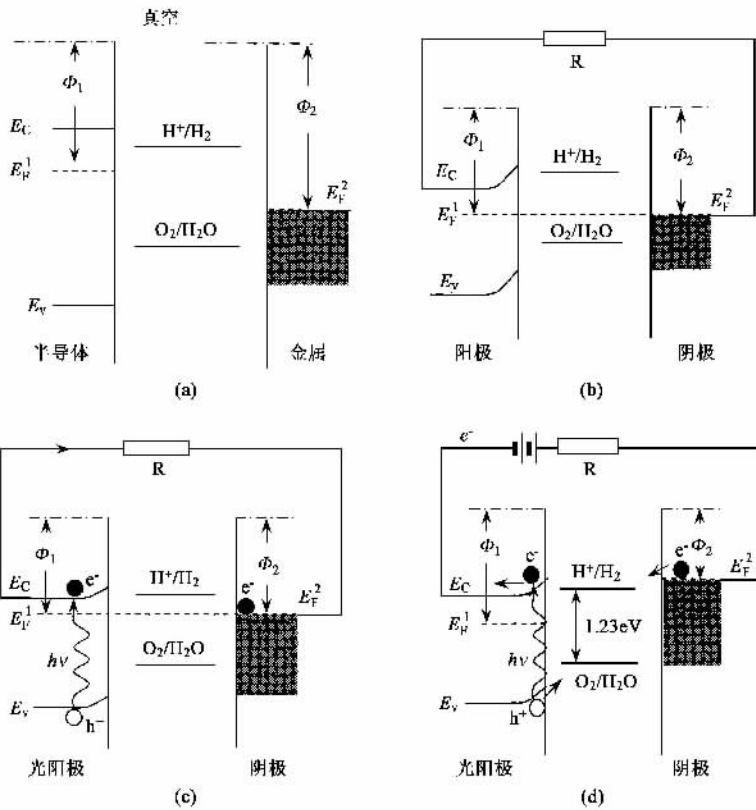


图2 在光电化学电池(PEC)中,电化学反应链的形成过程示意图,图中采用的是能带模型。(a)外电路连接前,组成PEC的三个重要单元:半导体阳极、电解液和金属阴极的初始能带结构。其中电解液的能带是用水分解中发生氧化还原反应的电极电位 H^+/H_2 和 O_2/H_2O 来表示的。(b)外电路连接后,在无光照的暗环境中,PEC各组元的能带变化情况。(c)外电路连接后,光照对PEC各组元的能带结构的影响情况。(d)外电路连接后并外加阳极偏压时,光照对PEC各组元的能带结构的影响情况。图中 E_C 为半导体的导带, E_V 为半导体的价带, E_F^1 、 E_F^2 分别是半导体和金属的费米能级, Φ_1 、 Φ_2 分别是半导体和金属的功函数, H^+/H_2 、 O_2/H_2O 是水氧化还原对的电极电位, R 是负载, $h\nu$ 是光子能量, \bullet 表示电子, \circ 表示空穴^[2]

率的情况下,人们提出了P-N半导体复合型光电极的新思路,探索有效地提高转换效率的新途径^[2]。下面选取两种典型的结构进行介绍。

3.1 利用p型材料代替金属作为阴极,n型材料作为阳极

用p型材料作为阴极,n型材料作为阳极,这种结构广义上说是一种P-N结。半导体与电解液接触时,会发生能带弯曲,n型半导体与p型半导体的能带弯曲正好相反(如图3所示)。n型材料的能带弯曲有利于空穴注入到电解质溶液中氧化水产生 O_2 ,p型材料的能带弯曲有利于电子注入到电解质溶液中还原 H^+ 产生 H_2 ,达到分解水的目的。此方法充分利用了不同类型的材料与电解质溶液接触形成的固液结对不同载流子运输的影响。在这个系统中,光同时照射在p型和n型两个光电极上,两个光电极都参与了光激发载流子的过程,因此Bolton等人

将这种光电极系统称为D4^[5],其中D代表双光系统(dual photosystems),它是指该系统由p型和n型两个电极光系统组成。Nozik^[6]利用n-TiO₂和p-GaP实现了这种结构,在无外加偏压下其产氢效率为0.25%。Akikusa^[7]等发现p-SiC和n-TiO₂在H₂SO₄的溶液中,当它们同时接受光照会产生1.24V的开路电压,刚好可以实现分解水,换算出的光转换效率(photoconversion efficiency)是0.06%,光转换率低的主要原因可能是这两种材料的带隙能量大,同时SiC上光生载流子复合严重。

3.2 集成p-n结的复合型光电极

这种光电极是直接p型材料与n型材料制成p-n结,而不是将他们通过外电路连接在一起。根据p-n结是否与电解质溶液接触,可以将此类光电极细分成以下两种。

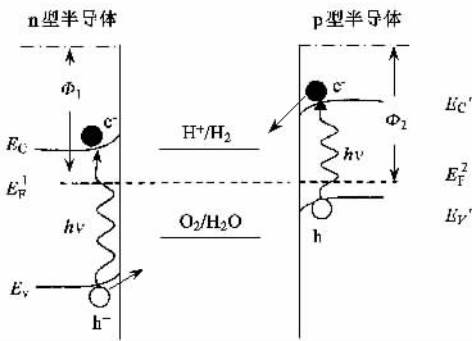


图3 p-n 光电极能带示意图。\$E_c, E_c'\$ 为半导体的导带，\$E_v, E_v'\$ 为半导体的价带，\$E_F^1, E_F^2\$ 分别是 n 型半导体和 p 型半导体的费米能级，\$\phi_1, \phi_2\$ 分别是 n 型半导体和 p 型半导体的功函数，\$H^+/H_2, O_2/H_2O\$ 是水氧化还原对的电极电位，\$h\nu\$ 是光子能量，●表示电子，○表示空穴^[6]

3.2.1 纯 p-n 结光电极

p-n 结直接与电解质溶液接触，电极反应发生在 p-n 结的 n 型材料表面。在这种类型的光电极中，p 型材料主要是选用 Cu_2O ^[8]，由于这种 p 型材料具有光腐蚀性，所以常用稳定的 TiO_2 (n 型半导体材料) 作为保护层。 TiO_2 的另一个作用是利用它与 Cu_2O 形成 p-n 结的空间电荷区有效地分离光生载流子。在这种结构中，通常 TiO_2 (n 型材料) 层很薄 (约 100nm)，p-n 结区形成的耗尽层将完全穿透整个 TiO_2 层，若忽略 TiO_2 与电解质溶液接触时的能带弯曲，观察固液界面处能带结构的情况，我们不难发现这种结构的电极与电解质溶液接触的情况等效于 p 型材料电极与电解质溶液接触情况，所以在这个光电化学电池系统中其 p-n 复合电极表现为 p 型半导体行为。该结构需要外加偏压才能实现分解水制氢，其优点是可以利用稳定的宽带隙材料保护虽在可见光下有响应但具有光腐蚀性的材料，从而制备出有可见光响应的光电极。

3.2.2 混合型光电极 (hybrid photoelectrode)

混合型光电极中的 p-n 结通常不与电解质溶液接触。由传统光电极材料组成的 PEC 系统通常需要外加偏压才能实现分解水制氢，人们设想可以利用 p-n 结产生的光生电压来取代外加偏压从而实现无偏压光分解水制氢，在此基础上提出了混合型光电极的概念。这种混合型光电极中的 p-n 结不直接与电解质溶液接触，只是起到产生一个内部偏压的作用。这种混合型光电极最大的优点是在无外加偏压的情况下实现水的光分解，同时提高了太阳光

的利用率。目前，这种光电极中的 p-n 结主要是利用单晶硅^[9]、非晶硅^[10]以及 GaAs^[11]等材料来构成，表层的电极材料主要采用的是 TiO_2 ^[9]、p-GaInP₂^[11]、 Fe_2O_3 ^[12]等。Morisaki^[9]最先在单晶硅太阳能电池表面用 CVD 的方法制备了一层 TiO_2 薄膜，用铜丝和银胶将 TiO_2 与单晶硅太阳能电池连接起来制成了混合型光电极 [如图 4(a)]，第一次实现了 TiO_2 在无任何外加偏压下光分解水制氢。Lin^[10]及其合作者研制出了一种结构紧凑的混合型光电极，并实现了直接分解水产生氢气和氧气 [如图 4(b)]。在光强为 AM1 (Air Mass one)^[5] 的光照射下，最大的产氢效率是 7.5%，稳定的产氢效率是 5%。Khaselev 和 Turner^[11]制备出由 GaAs (p-n) 和 p-GaInP₂ 三层材料组成的混合型光电极 [如图 4(c)]。这种光电极与 Morisaki 报道的光电极在结构上的最大区别是：在 GaAs (p-n) 与 p-GaInP₂ 之间利用了一个隧穿层，保证载流子的单向输运。在光强为 1190mW/cm² (约等于 11 倍 AM1.5^[5]) 的光照射下，产氢效率是 12.4%。夏威夷大学的 Miller^[12]阐述了设计非晶硅混合型光电极需要考虑的要素，详细讨论了包含非晶硅/锗和氧化铁薄膜的混合型光电极的制备方法。对这种基于非晶硅太阳能电池的混合型光电极的长期稳定性的评估正在进行之中，还没有一个确定的结果。

4 问题与展望

在集成 p-n 结的复合型光电极中，寻找合适的 p-n 结以及适合的表层材料是有待进一步深入研究的课题。有关混合型光电极的设计理论的发展相对滞后，还没有有效的方法可以设计出一种具有合适的吸收率、传导性质、带边位置并且化学性质稳定的光电极材料系统。因此，今后的发展主要是集中在寻找合适的材料组合提高转换效率，制备化学性质稳定的光电极。同时，在总结实验规律的基础上，建立一种能够对实验有指导意义的材料设计理论也是一个重要的课题。

在这项研究中，提高转换效率是最终目的，寻找合适的材料是关键所在。利用氧化物半导体的带隙较大、稳定性好等性质制成全氧化物混合光电极分解水制氢是一种新的思路 (结构如图 5 所示)。然而，实现这种新思路的光电极的困难在于可供选择的 p 型氧化物半导体材料很少，考虑到 p 型简单氧化物半导体一般具有光腐蚀性，我们一般选择 p 型

