

## 金属所在铁电极化助力Z-机制人工光合系统可见光解水制氢研究中获进展

通过模拟自然光合作用，构建Z-机制人工光合系统，有望突破高效可见光解水的挑战，是实现太阳能驱动光解水制氢颇具潜力的途径（图1A）。然而，传统Z-机制系统中的光生电子与空穴在光催化材料表面分布无序，同时氧化还原电对在材料表面的吸附呈无序状态，导致氧化还原电对在作为系统中低能空穴（来自产氢光催化材料）和低能电子（来自产氧光催化材料）间电荷传输媒介时，其与系统中高能电子（来自产氢光催化材料）间的副反应难以避免。该副反应与光催化分解水产氢目标反应相互竞争，抑制了Z-机制人工光合系统光解水活性的提升。

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心刘岗团队前期探究了单畴铁电 $\text{PbTiO}_3$ 光催化材料独特的光生电荷空间分离特性（Chemical Communications 2014, 10416），并基于异质外延界面构筑发展出可有效促进光生电荷空间分离的新策略（Joule 2018, 1095）。在此基础上，该团队与合作者近日提出了利用铁电极化诱导光生电荷与氧化还原电对的协同空间分离来构建新型Z-机制人工光合系统（图1B），助力实现可见光光催化全解水制氢。相关研究成果以Ferroelectric polarization enabled spatially selective adsorption of redox mediators to promote Z-scheme photocatalytic overall water splitting为题，发表在Joule上。

该研究以单畴铁电 $\text{PbTiO}_3$ 片状单晶颗粒为产氢光催化材料，其晶体结构在c方向具有明显的正负电荷中心不重合的结构特征，使该材料存在贯穿体相的内建电场，表面则为正负相反的极性表面【正极性面（00）和负极性面（001）】。在内建电场驱动下，光生电子与光生空穴分别迁移至 $\text{PbTiO}_3$ 的正极性面与负极性面，溶液中的阳离子与阴离子则选择性地分别吸附于负极性面与正极性面（图2）。因此，当选取 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Co}(\text{bpy})^{32+}/\text{Co}(\text{bpy})^{33+}$ 等阳离子为氧化还原电对时，即可实现 $\text{PbTiO}_3$ 颗粒表面光生电子与氧化还原电对的双重空间分离，进而达到有效抑制副反应的目的。基于此，与 $\text{BiVO}_4$ 产氧光催化材料匹配，研究构建出人工光合Z-机制光催化分解水系统。相比于非单畴 $\text{PbTiO}_3$ 所构建的Z-机制系统（类似传统Z机制系统），该新型Z-机制人工光合系统的可见光光催化分解水产氢活性和稳定性均大幅提升（图3）。这为基于铁电极化来设计和构建高效Z-机制光催化分解水制氢系统提供了新思路。

研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院稳定支持基础研究领域青年团队计划等的支持。

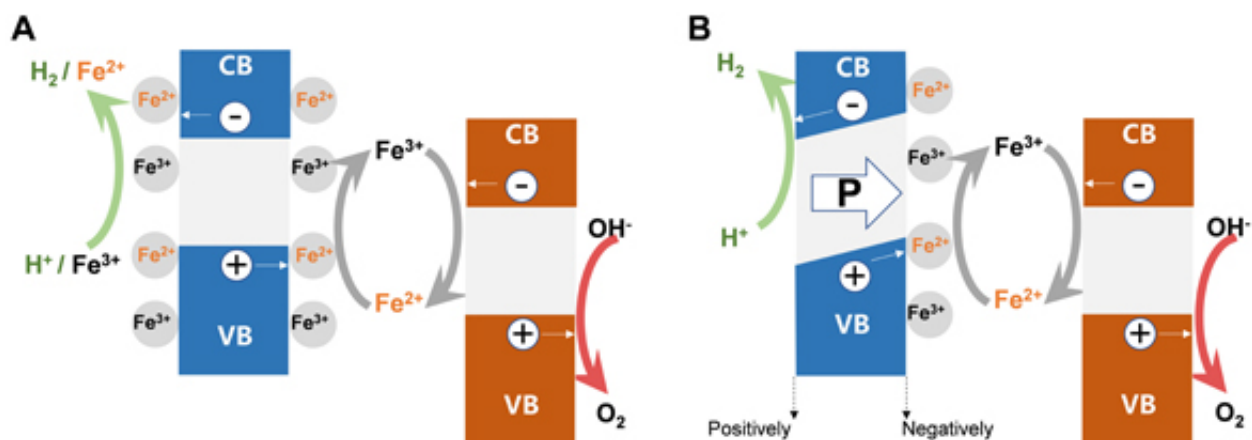


图1. (A) 传统Z-机制光催化全解水系统；(B) 单畴铁电材料构建的新型Z-机制光催化全解水系统。蓝色为产氢光催化材料，橙色为产氧光催化材料。

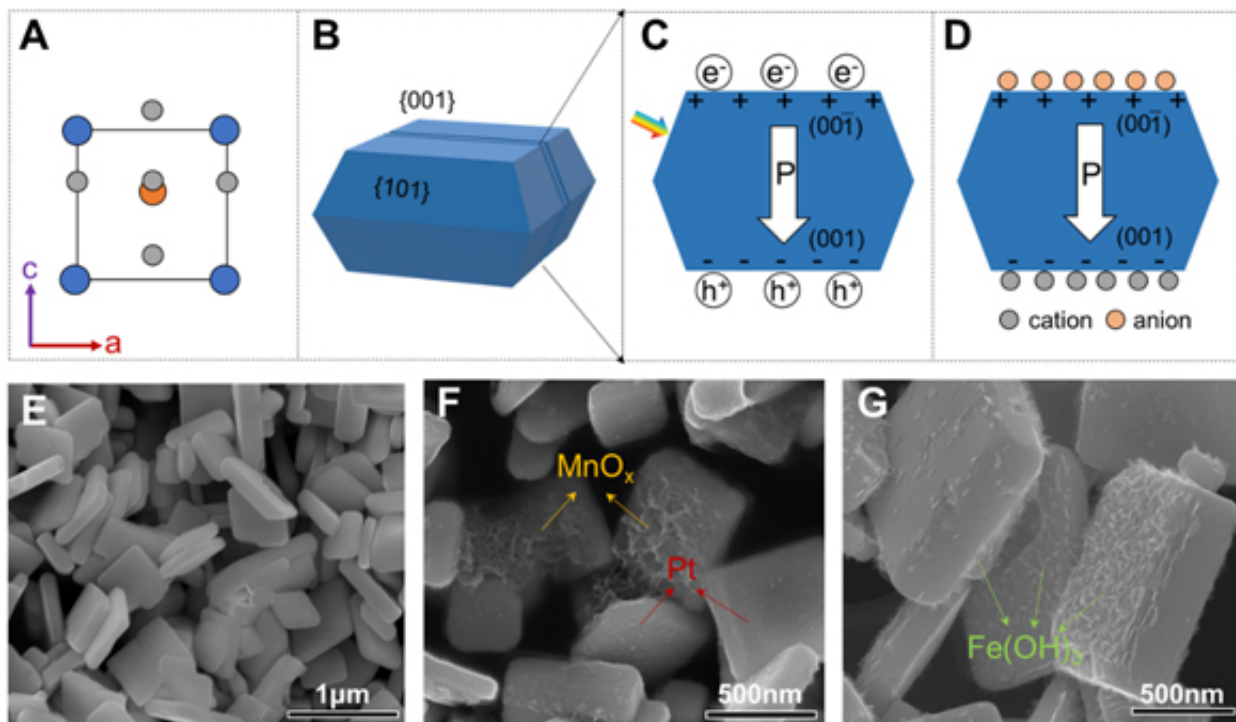


图2.单畴铁电 $\text{PbTiO}_3$ 片状单晶颗粒内建电场的产生(A)，微观形貌(B和E)，光生电荷的分离(C和F)以及氧化还原电对的选择性吸附(D和G)。

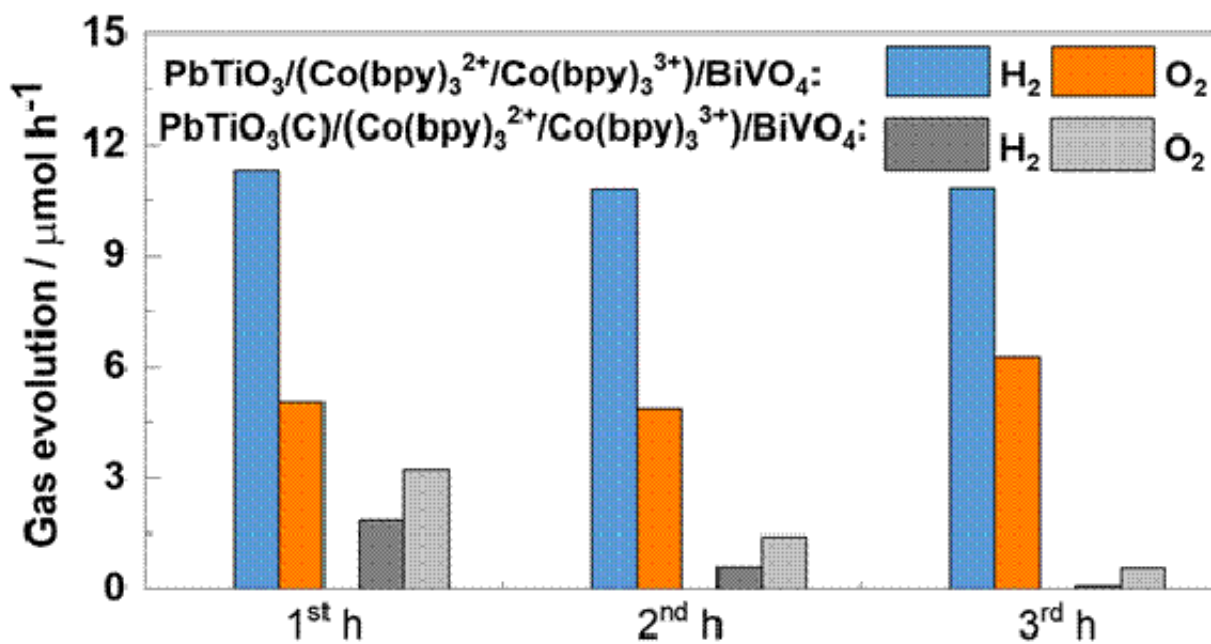


图3.单畴 $\text{PbTiO}_3$ 基新型Z-机制系统与非单畴 $\text{PbTiO}_3(\text{C})$ 基传统Z-机制系统的可见光(波长大于420 nm)光催化分解水性能对比。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/184384.html>