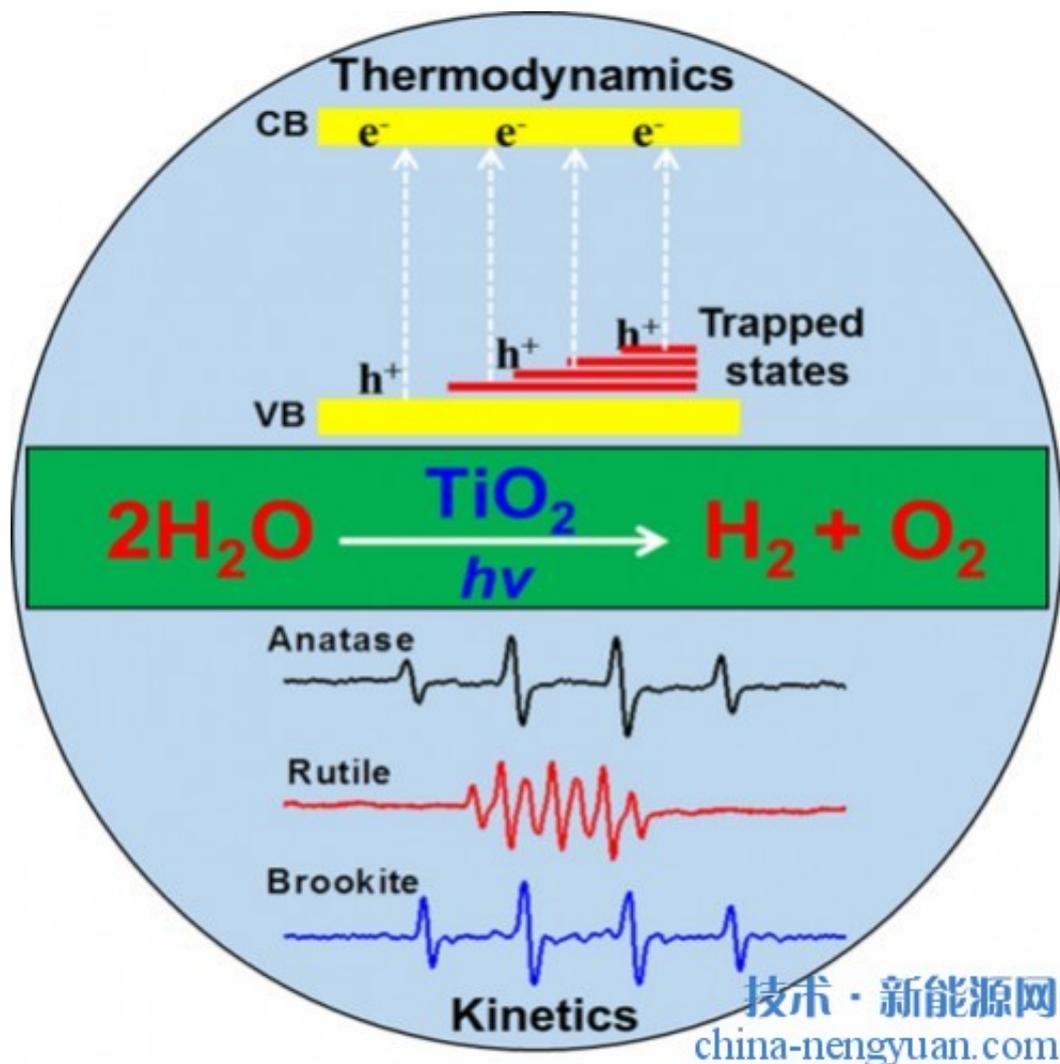


大连化物所在太阳能光催化分解水研究中取得进展



因为世界范围的能源和环境问题，近年来利用太阳能光催化分解水制氢和还原二氧化碳的研究在国际学术界引起广泛的重视。光催化分解水被认为是化学科学领域“圣杯”式的难题，一旦取得突破，有望影响世界能源格局。

中国科学院院士李灿领导的中科院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室太阳能部研究团队长期从事人工光合成太阳燃料的研究，近年来取得了系列研究进展，在国际上首次提出了“异相结”、“晶面间光生电荷分离”等促进电荷分离的策略（*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012; *Nature Commun.*, 2013; *Energy Environ. Sci.*, 2014; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015），系统提出了“双功能助催化剂”协同促进的概念（*Acc. Chem. Res.*, 2013），成功组装首例自然-人工杂化体系实现光催化完全分解水（*Nature Commun.*, 2014）等原创性成果，受到了国内外学术界的广泛认可。

太阳能光催化分解水研究中很多半导体光催化剂的能带结构在热力学上满足分解水产氢产氧的要求，但是实际上却不能实现分解水，到底是什么原因导致的这一问题，是一个长期困扰该研究领域的挑战性难题，始终没有得到很好的解决。李灿研究团队针对此问题开展了一系列的研究，经过几年的努力，近期取得了新的进展，相关结果发表在能源化学期刊 *Energy & Environmental Science* 上（Rengui Li, Yuxiang Weng and Can Li et al, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2377-2382）。

TiO_2
是光催化研究中
最为典型的模型半导体光催化剂

，其在热力学上完全满足分解水的要求，但是将TiO₂用于光催化分解水研究却难以实现分解水产氢产氧。研究团队选取这一模型光催化剂作为研究对象，系统考察了不同物相TiO₂

（锐钛矿相，金红石相，板钛

矿相）的光催化分解水性质。研究发现只有金红石相TiO₂

在光激发下能够实现完全分解水，H₂与O₂

符合化学计量比，而锐钛

矿和板钛矿相TiO₂均不能实现完全分解水，反应过

程中只能生成H₂，而不能生成O₂。但是，当锐钛矿和板钛矿相TiO₂

在经过长时间强光照处理后却能够实现分解水同时得到H₂与O₂

。进一步通过瞬态吸收光谱（TAS）、电子自旋共振（EPR）、时间分辨红外-激发能量扫描谱（TIRA-EESS）以及理论计算（DFT）等多种表征手段发现

，不同物相TiO₂光催化分解水性能的巨大差异是由热力学和动力学因素共同决定的。

热力学方面，锐钛矿和板钛矿相TiO₂

的价带附近存在很多束缚态能级降低了其光催化水氧化的能力，当强光照处理逐渐消除这些束缚态能级后即可实现完全分解水产氢产氧，而金红石相TiO₂

价带附近无束缚态能级，

价带能级具有足够的能力实现分解水；动力学方面

，不同物相TiO₂

的氧化水过程经历了不同的反应中间体路径，

锐钛矿相和板钛矿相TiO₂

的光生空穴首先氧化水生成羟基自由基，而金红石相TiO₂

的

光生

空穴则经

过超氧自由基的中

间物种，理论计算的结果也进一步

证实了上述结果。对锐钛矿和板钛矿相TiO₂

而言，热力学上价带附近束缚态能级的存在使其水氧化能力降低，从而影响了动力学过程，导致光生空穴通过两电子过程生成羟基自由基的反应中间体；而对于金红石相TiO₂

而言，热力学具有足够高的能量氧化水，动力学上则经历四电子过程的超氧自由基过程进而放出氧气，热力学因素和动力学因素共同决定了光催化

分解水这一复杂的过程。该工作系统地阐述了为什么TiO₂

光催化剂在热力学上完全满足分解水的要求但是并不能实现分解水的原因，不仅推进了人们对光催化分解水机理的认识，而且该研究策略有望进一步推广至其他具有实用潜力的半导体材料上。

该工作是与中国科学院物理研究所的翁羽翔研究团队合作完成，受到国家自然科学基金委和科技部“973”项目的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/86856.html>