

## 光化学合成太阳能燃料的研究进展\*

陈雅倩<sup>1,2</sup>, 吴梁鹏<sup>1</sup>, 李娟<sup>1</sup>, 李新军<sup>1†</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 光电转换、光热转换和光化学转换是太阳能利用的三种主要途径。近年来, 太阳能燃料的研究已引起了人们的广泛关注。本文针对光化学合成太阳能燃料, 简要综述了光解水制 H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 光化学还原为 CO 等燃料的研究进展, 并展望了基于利用太阳能制取的 H<sub>2</sub> 和 CO 进一步光费托合成碳氢燃料的前景。

**关键词:** 太阳能燃料; 光化学转换; 光费托合成

中图分类号: TK01; O644.11

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.06.006

### Solar Fuel Synthesis by Photochemical Conversion: A Brief Review

CHEN Ya-qian<sup>1,2</sup>, WU Liang-peng<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1</sup>, LI Xin-jun<sup>1</sup>

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Photovoltaic, photothermal and photochemical conversion are three main routes for solar energy utilization. In recent years, the research on solar fuel has attracted wide attention. In this paper, the research progress of solar fuel synthesis by photochemical conversion was reviewed briefly, including photocatalytic splitting of water to hydrogen, photocatalytic conversion of carbon dioxide to carbon monoxide. Finally, the prospect of solar hydrocarbon fuel production via photocatalytic Fischer-Tropsch synthesis from solar syngas was also put forward.

**Key words:** solar fuel; photochemical conversion; photocatalytic Fischer-Tropsch synthesis

## 0 引言

为了应对化石能源危机的挑战, 世界各国都在力促可再生能源的发展。我国的能源结构特点为“煤多油少”, 实施太阳能、生物质能等可再生能源补充替代石油战略更加符合我国国情。太阳能利用的主要途径有光电转换、光热转换和光化学转换, 其中光化学转换是继光伏、光热利用技术之后一种新的利用途径, 具有多种利用形式, 如太阳能合成燃料、化工品、肥料及进行环境治理等。随着太阳能分解水制氢成为研究热点, 太阳能合成燃料及化工品的研究也开始引起人们的关注<sup>[1]</sup>。

目前, 太阳能合成燃料的途径主要有光热-热化学、光电-电化学和光化学转换<sup>[2]</sup>。光热-热化学转

换是利用聚焦太阳光产生热能, 热能再驱使 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 分解制得 H<sub>2</sub> 和 CO, 并进一步热化学转化制备碳氢燃料<sup>[3-4]</sup>。光电-电化学转换是利用太阳光产生电能, 再经电解水制得 H<sub>2</sub><sup>[5]</sup>。光化学转换是在光催化剂的作用下, 直接将太阳能转化为化学能。光化学转换合成太阳能燃料的研究引起了人们的高度关注, 太阳能分解水制氢、太阳能光化学转化 CO<sub>2</sub> 为碳氢燃料已经成为研究热点。同时, 太阳能光化学转换结合 F-T 合成制取碳氢燃料技术也引起了一些国家的高度重视<sup>[6-7]</sup>。

本文简要综述了光解水制 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 光化学还原转化为 CO 等燃料的研究进展, 并展望了基于利用太阳能制取的 H<sub>2</sub> 和 CO 进一步光 F-T 合成碳氢燃料的前景。

\* 收稿日期: 2016-09-02

修订日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(51302263); 广东省自然科学基金(2015A030313715); 有机地球化学国家重点实验室基金(OGL-201415)

† 通信作者: 李新军, E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn

## 1 太阳能光解水制氢

1972年,日本东京大学FUJISHIMA和HONDA<sup>[8]</sup>发现利用TiO<sub>2</sub>半导体单晶电极可光催化分解水制得H<sub>2</sub>。但TiO<sub>2</sub>是一种宽禁带半导体,带隙能为3.2 eV,只有在紫外光(<5%)照射下才能被激发,限制了其在太阳能可见光方面的实际应用。科研工作者在金属/非金属元素掺杂、金属氧化物复合、其他化合物复合等方面对TiO<sub>2</sub>半导体材料进行了改性研究<sup>[9]</sup>,以使催化剂的光吸收延伸至可见光区,提高其对太阳能的利用率。

2001年邹志刚等<sup>[10]</sup>制备了In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub>新型氧化物半导体,成功实现了可见光完全分解水制H<sub>2</sub>,新型可见光催化剂的研究开始引起人们的关注。MERKA等<sup>[11]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了纯黄绿石相的(Y<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7-3x</sub>和(YBi)<sub>1-x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7-3x</sub>,制氢速率最大值分别为27.2 μmol/h和17.5 μmol/h。YANG等<sup>[12]</sup>采用溶胶-凝胶法合成了可完全分解水的催化剂Cd<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,若负载质量分数0.2%的NiO,则其分解水速率可提高4倍,制氢制氧速率达到173 μmol/h和86.3 μmol/h。LIN等<sup>[13]</sup>采用水热法制备了Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>纳米柱,光解水制氢效率高达430 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>。

YAMANE等<sup>[14]</sup>利用复合半导体电极结构“n-Si/p-CuI/ITO/n-i-p a-Si/n-pGaP/ITO/RuO<sub>2</sub>”进行光解水制氢,采用光电流值计算其太阳能转换效率达到2.3%。之后,半导体复合“p-n结”在光解水制氢方面引起了广泛关注。近年来,科研工作者把更多的目光投向了采用窄带隙可见光响应材料(染料、CdS、无机量子点等)敏化宽带隙半导体(TiO<sub>2</sub>或ZnO)来提高可见光催化活性。2006年,吕功煊等<sup>[15]</sup>利用曙红敏化TiO<sub>2</sub>为催化剂,光解水制H<sub>2</sub>效率得到较大提高。SREETHAWONG等<sup>[16]</sup>发现曙红(EY)敏化的介孔Pt/TiO<sub>2</sub>相比于商业Pt/TiO<sub>2</sub>,具有更高的产H<sub>2</sub>活性。但因染料分子容易降解等因素,其应用受到限制。CdS的禁带宽度约为2.4 eV,导带和价带的位置与水分解电位比较匹配,利用CdS敏化TiO<sub>2</sub>或ZnO具有较高的可见光分解水制氢活性<sup>[17]</sup>。康振辉等<sup>[18]</sup>利用碳量子点-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米复合物可见光催化完全分解水制氢,太阳能光化学转化效率达到2%。ZHANG等<sup>[19]</sup>采用Au纳米粒子负载于三维分枝ZnO纳米簇,可见光分解水,光转换效率达0.52%,并将可见光范围内提高光活性归因于表面等离子体共振效应。而后,对贵金属Au、Ag<sup>[20]</sup>、Pt<sup>[21]</sup>

负载于TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>等半导体在表面等离子体效应提高光解水制氢效率方面做了研究。

利用量子尺寸效应,开发新型的纳米材料来进行光解水研究也很受关注。由于纳米结构尺寸小,光生电子-空穴对容易到达催化剂表面而实现水的分解。利用机械球磨制备的纳米CoO在无牺牲剂的条件下,可实现水的完全分解,制氢效率达到5%<sup>[22]</sup>。α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒具有良好的光解水性能,且通过优化纳米薄膜的结构可提高其光吸收能力<sup>[23]</sup>。LI等<sup>[24]</sup>制备的氧化铁纳米柱/Au纳米阵列/FTO复合催化剂在425 nm和650 nm波长的光照射下,光电子效率比氧化铁纳米柱/FTO复合催化剂分别提高了13倍和18倍。本课题组<sup>[25-26]</sup>将活性组元(CdS、Au)限域在TiO<sub>2</sub>纳米管中也进一步提高了光解水制H<sub>2</sub>的活性。

“z-scheme”型光催化体系起源于对自然界绿色植物光合作用机理的解释<sup>[27]</sup>。1996年,美国化学学会(ACS)举办的“第211届生物质转化合成化学品和燃料”会议上,学者们对光解水制氢提出“z-scheme”型光催化体系<sup>[28]</sup>,运用两种分别作用于水氧化和还原的窄带隙半导体材料,体系内部的电子和空穴利用氧化还原或者直接中和并形成循环,从而实现光解水反应的进行。SAYAMA等<sup>[29]</sup>以负载Pt的WO<sub>3</sub>作为氧化光催化剂,以负载Pt并掺有Cr、Ta的SrTiO<sub>3</sub>作为还原光催化剂,以IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>为氧化还原离子对,在可见光条件下,H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>以2:1的比例析出。WANG等<sup>[30]</sup>利用“SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Mo”光催化剂层分解水制氢,在光波波长为419 nm时,太阳能-氢能的转化率为1.1%,量子产率超过30%。

科研工作者在光转换材料体系方面开展了大量的工作,如新型半导体及其复合材料的研发,在光催化剂的设计上采用“z-scheme”型体系、表面等离子体效应、量子效应及限域效应来提高制氢效率,并取得了较大成果;进一步研发高效和高稳定性的光解水制氢催化剂,可望推进该技术的实用化进程。另外,在太阳能分解水制氢装置方面,也开展了相当多的研究。

## 2 CO<sub>2</sub>光化学转化合成燃料

CO<sub>2</sub>是丰富的碳原料,将CO<sub>2</sub>转化为燃料和高附加值的化学品具有重要意义。CO<sub>2</sub>光还原是一种将光能转化为化学能的过程,从热力学角度看,CO<sub>2</sub>的能级较低、化学惰性大,难以活化。半导体材料作为“人造仿生叶”在CO<sub>2</sub>光化学转化中起着重要

作用<sup>[27]</sup>。目前, CO<sub>2</sub> 光还原的研究主要集中在合成小分子碳氢燃料和 CO 上。

## 2.1 CO<sub>2</sub> 光化学转化合成小分子碳氢燃料

1978 年, HALMANN<sup>[31]</sup>利用 GaP 半导体光催化 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸、甲醛和甲醇, 开创了光催化还原 CO<sub>2</sub> 生成碳氢化合物的研究。1979 年, INOUE 等<sup>[32]</sup>报道了在氙-汞灯照射下, 使用半导体 WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、GaP、SiC 等光催化还原 CO<sub>2</sub> 饱和水溶液, 得到产物甲醛、甲酸、甲醇和甲烷, 推动了光催化还原 CO<sub>2</sub> 的发展。CO<sub>2</sub> 光催化转化可高选择性合成 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH, 所研究的催化剂包括传统光催化剂(如 TiO<sub>2</sub>、CdS<sup>[33]</sup>)、d<sup>0</sup>(如 WO<sub>3</sub> 超薄单晶纳米片<sup>[34]</sup>和 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 方纳米片<sup>[35]</sup>)、d<sup>10</sup>(如 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub><sup>[36]</sup>)和复合半导体纳米材料(如石墨烯-TiO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>)。WANG 等<sup>[38]</sup>发现以(010)晶面取向为主的 TiO<sub>2</sub> 对于 CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub> 的催化效率较高。BAEISSA<sup>[37]</sup>制备了电气石-石墨烯-介孔 TiO<sub>2</sub> 复合材料, 具有较好的可见光还原 CO<sub>2</sub> 制 CH<sub>3</sub>OH 性能。光还原 CO<sub>2</sub> 还可制得 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>CHO、HCOOH、HCHO 等化合物。邹志刚等<sup>[39]</sup>采用二元溶剂(乙二胺和 H<sub>2</sub>O) 体系水解还原合成一系列不同石墨烯含量的 G-TiO<sub>2</sub> 类三明治复合纳米薄片, 光还原 CO<sub>2</sub> 成功制得 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, TiO<sub>2</sub> 中的 Ti<sup>3+</sup> 和石墨烯的协同作用有利于 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的生成。DE BRITO 等<sup>[40]</sup>利用 Cu/Cu<sub>2</sub>O 作电极, 在紫外光照射下光化学转化 CO<sub>2</sub>, 该反应开始阶段(<0.5 h) 的主要产物为甲醇; 当反应超过 2 h 后, 主要的产物为乙醛和丙酮; 3 h 后, CO<sub>2</sub> 转化率达 80%, 产物有甲醇、乙醇、甲醛、乙醛和丙酮。GUAN 等<sup>[41]</sup>研究了在有水存在和 Xe-Hg 灯激发下, Pt-K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 光催化还原 CO<sub>2</sub>, 得到产物有 CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub>、HCHO 和 HCOOH。NGUYEN 等<sup>[42]</sup>研究发现, 在有水存在和可见光激发下, Cu-Fe/TiO<sub>2</sub> 光催化还原 CO<sub>2</sub> 表现出较好的产 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 性能。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 光化学转化为 CO

CO<sub>2</sub> 光化学转化为 CO 也受到人们的高度关注, CO 可为 F-T 反应制备长链碳氢燃料提供原料。

1982 年, LEHN 和 ZIESSEL<sup>[43]</sup>在乙腈-水混合溶剂为介质的条件下, 以三乙胺为牺牲剂, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 为光敏剂, Co(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 做催化剂, 产物为 CO 和 H<sub>2</sub>, 首次用实验证明可见光催化 CO<sub>2</sub> 制 CO 的可能性。1986 年, LEHN 等<sup>[44]</sup>用 [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 和

Co(II) 作为催化剂, 叔胺为给电子体, 光催化还原 CO<sub>2</sub> 制得 CO 和 H<sub>2</sub>, 量子产率为 7.7% (CO 为 1.2%, H<sub>2</sub> 为 6.5%)。1988 年, ISHIDA 等<sup>[45]</sup>发现使用 [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 和 Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 可见光照射 20 h 光化学还原 CO<sub>2</sub> 制得 CO (47.2 μmol) 和 HCOO<sup>-</sup> (13.4 μmol), 该过程无 H<sub>2</sub> 产生。之后, 学者们对 CO<sub>2</sub> 光还原为 CO 的材料体系做了改进。ISHITANI 小组<sup>[46-47]</sup>使用铈配合物作为催化剂, 光化学转化 CO<sub>2</sub>, 产物只有 CO, 量子产率为 5%。NETA 等<sup>[48]</sup>以铁卟啉作为光敏剂和催化剂, 研究了光还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 的机理, 其过程为铁的卟啉配合物 (Fe<sup>III</sup>P) 经过光照, 不断地从牺牲剂得到电子, 三价被还原为一价; 一价的铁与 CO<sub>2</sub> 结合, 并将其还原为 CO。而铁卟啉自身由一价变为三价经过以下过程: Fe<sup>III</sup>P → Fe<sup>II</sup>P → Fe<sup>I</sup>P, 其中 Fe<sup>I</sup>P 与 CO<sub>2</sub> 结合, 并将其还原为 CO, 而 Fe<sup>I</sup>P 则逆过程转变为 Fe<sup>III</sup>P, 完成一个催化循环。

除了上述材料外, 学者们对 CO<sub>2</sub> 光还原制 CO 的其他材料体系也做了相应的研究。TERAMURA 等<sup>[49]</sup>以固态法制备的 LiTaO<sub>3</sub> 为催化剂, H<sub>2</sub> 为还原剂, 在 200 W Xe-Hg 灯照射下光催化还原 CO<sub>2</sub>, 24 h 后其产物只有 CO, 产量为 0.42 μmol/g, 他们认为 LiTaO<sub>3</sub> 较强的 CO<sub>2</sub> 化学吸附性能是获得较好的催化效果的原因。ZHANG 等<sup>[50]</sup>制备了 I 掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 可见光还原 CO<sub>2</sub> 主要产物为 CO (2.4 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)。LI 等<sup>[51]</sup>利用 TiO<sub>2</sub>-介孔 SiO<sub>2</sub> 作为光催化剂还原 CO<sub>2</sub>, 其主要产物为 CO, 介孔 SiO<sub>2</sub> 的高比表面积 (>300 m<sup>2</sup>/g) 有利于 TiO<sub>2</sub> 的分散, 进而促进了 CO<sub>2</sub> 的光还原。LIU 等<sup>[52]</sup>利用 In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(En) 混合超细纳米线作催化剂, 在水蒸气存在的条件下以氙电弧灯照射, 光催化还原 CO<sub>2</sub>, 产物只有 CO。AN 等<sup>[53]</sup>以微波原位化学还原法制备的 Cu<sub>2</sub>O/还原氧化石墨烯复合物作为催化剂, 在 150 W Xe 灯照射下光催化还原 CO<sub>2</sub> 制得 CO, 在光波长为 400 nm 时, 量子产率为 0.34%, 并将光催化剂性能的提高归因于光生电荷的分离。以廉价金属负载聚合物作为催化剂, 进行光催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 也有报道, 如 ROBERT 等<sup>[54]</sup>以 Co 掺入含 5 个 N 的环状聚合物中, 光催化 CO<sub>2</sub> 还原生成 CO, 在可见光和低超电势下表现出高选择性和高转化效率。

目前, CO<sub>2</sub> 光化学转化为 CO 存在产率和光利用率较低的问题, 研发高效稳定的催化剂是该领域研究热点之一。

### 3 基于 F-T 技术的太阳能合成碳氢燃料的研究现状与前景分析

1923 年, 德国学者 FISCHER 和 TROPSCH<sup>[55]</sup> 以碱化铁屑为催化剂, 在高温高压下将煤质合成气 (CO+H<sub>2</sub>) 首次合成出液体燃油。自 F-T 合成技术问世以来, 研究者对催化剂进行了广泛的研究。F-T 合成多采用 Fe、Co、Ru、Ni 等第 VIII 族过渡金属催化剂。其中, Ru 是 CO 加氢反应活性最好的金属, 且能够在 150℃ 的低温下通过 F-T 合成获得长链碳氢化合物。Fe、Co 由于价格便宜、资源丰富, 是最早实现工业化的 F-T 合成催化剂<sup>[56-57]</sup>。

利用太阳能制得的合成气经 F-T 合成制取碳氢燃料技术已引起一些国家的高度重视。2014 年, 德国航空航天中心等在项目 SOLAR JET 中首次用日光、水和 CO<sub>2</sub> 生产出喷气发动机燃料, 该技术利用太阳能光解水产生 H<sub>2</sub>, 再和 CO 通过 F-T 合成生产出燃油。瑞士苏黎世联邦理工学院和保罗谢尔研究所共同研制出将阳光、水和 CO<sub>2</sub> 结合 F-T 反应转化成汽油的技术<sup>[6]</sup>。基于利用太阳能制取的 H<sub>2</sub> 和 CO 进一步光 F-T 合成碳氢燃料具有潜在的应用前景。

2014 年, YU 等<sup>[58]</sup> 运用光热驱动 F-T 合成反应, 在常压、220℃、H<sub>2</sub>/CO=2 的条件下, 采用介孔 TiO<sub>2</sub> 负载的铁基催化剂, 制得了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 和 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 但没有检测到 C<sub>5+</sub> 产物。2015 年, 郭向云课题组<sup>[59]</sup> 报道了光辅助 F-T 合成 C<sub>5+</sub> 长链碳氢化合物的研究, 他们采用石墨烯负载的具有蠕虫状结构的钌纳米线催化剂, 在 150℃、*p*(H<sub>2</sub>)=2 MPa、*p*(CO)=1 MPa 条件下, 通过施加光外场, 实现了 F-T 高效转化和产物选择性的调控。有光激发时 C<sub>5+</sub> 的选择性比无光激发时大, 说明光激发有利于碳链增长。当激发光波长减小时, C<sub>5+</sub> 产率进一步增加, 如波长为 600~800 nm、500~800 nm、400~800 nm 递减时, C<sub>5+</sub> 选择性递增, 分别为 79%、80.6%、81.7%。在钌催化剂上光辅助 F-T 合成历程是 CH+CH 的偶联过程, 而非 C+CO 偶联过程, 因为前者在钌活性位催化的能垒更低。CH+CH 偶联过程中, 两者通过电子与钌的 d 空轨道叠加, 使其泡利相斥作用减弱, 进而实现偶联。光照有利于钌的 d 电子跃迁, 从而形成更多的空轨道, 使泡利相斥作用进一步减弱, 有利于碳链增长。

目前, 石油仍是全球的主要燃料, 2015 年石油消费占全球能源消费的 32.9%<sup>[60]</sup>。利用丰富、清洁的太阳能合成燃料能够补充能源供应的不足。DOMAN

等估算地球上 1% 的沙漠面积可建立约 10 000 个排列有序的可见光制氢体系, 太阳能转化效率约为 10%, 则每天可制得 570 t H<sub>2</sub>, 在 2050 年, 可提供人类 1/3 的能源消耗需求<sup>[61]</sup>。基于此, 如果上述利用太阳能产生的 H<sub>2</sub> 全部用于合成燃油, 则到 2050 年, 太阳能合成燃油大约能提供全球燃油需求量的 30%。

### 4 展望

光化学转换是继光电转换、光热转换之后新的太阳能利用途径。太阳能光化学合成燃油有望成为未来交通运输燃料的一个可能的补充供应方案。太阳能制 H<sub>2</sub> 和 CO 已经取得了一些突破和进展, 将制得的 H<sub>2</sub> 和 CO 用于合成燃油是太阳能利用的一个发展方向, 太阳能光 F-T 合成是其核心技术, 目前还存在太阳能利用效率较低、C<sub>5+</sub> 产物选择性较差等问题, 开发新型高效的光催化材料体系将有利于促进该技术的发展。

### 参考文献:

- [1] HOUSE R L, HEYER C M, MEYER G J, et al. The university of north Carolina energy frontier research center: center for solar fuels[J]. ACS energy letters, 2016, 1(4): 872-874. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00141.
- [2] 王建华, 吴季平, 徐伟. 太阳能应用研究进展[J]. 水电能源科学, 2007, 25(4): 156-158.
- [3] WANG H S, HAO Y, KONG H. Thermodynamic study on solar thermochemical fuel production with oxygen permeation membrane reactors[J]. Energy research, 2015, 39(13): 1790-1799. DOI: 10.1002/er.3335.
- [4] KODAMA T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels[J]. Progress in energy and combustion science, 2003, 29(6): 567-597. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00059-5.
- [5] MARSHALL A, BØRRESEN B, HAGEN G, et al. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers-reduced energy consumption by improved electrocatalysis[J]. Energy, 2007, 32(4): 431-436. DOI: 10.1016/j.energy.2006.07.014.
- [6] 中国国防科技信息中心. SOLAR-JET 项目组首次使用日光、水和二氧化碳合成煤油替代品[EB/OL]. (2014-05-28)[2015-04-29]. <http://roll.sohu.com/20140528/n400162088.shtml>.
- [7] 科技日报社-中国科技网. 太阳能“光合”电池变二氧化碳为燃料[EB/OL]. (2016-07-29)[2016-07-30]. <http://tech.163.com/16/0730/10/BT7DTEH700097U7T.html>
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38. DOI: 10.1038/238037a0.
- [9] KUDO A. Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting[J]. International journal of hydrogen energy, 2007, 32(14): 2673-2678. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.010.

- [10] ZOU Z G, YE J H, SAYAMA K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414(6864): 625-627. DOI:10.1038/414625a.
- [11] MERKA O, RAISCH O, STEINBACH F, et al. Effects of nonstoichiometry and cocatalyst loading on the photocatalytic hydrogen production with  $(Y_{1.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ti_2O_{7-3x}$  and  $(YBi)_{1-x}Ti_2O_{7-3x}$  Pyrochlores[J]. *Journal of the American ceramic society*, 2013, 96(2): 634-642. DOI: 10.1111/jace.12013.
- [12] YANG H H, LIU X R, ZHOU Z H, et al. Preparation of a novel  $Cd_2Ta_2O_7$  photocatalyst and its photocatalytic activity in water splitting[J]. *Catalysis communications*, 2013, 31: 71-75. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.11.014.
- [13] LIN K Y, MA B J, SU W G, et al. Improved photocatalytic hydrogen generation on  $Zn_2GeO_4$  nanorods with high crystallinity[J]. *Applied surface science*, 2013, 286: 61-65. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.014.
- [14] YAMANE S, KATO N, KOJIMA S, et al. Efficient solar water splitting with a composite "*n*-Si/*p*-Cu/*n*-*i*-*p* a-Si/*n*-*p* GaP/RuO<sub>2</sub>" semiconductor electrode[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2009, 113(32): 14575-14581. DOI: 10.1021/jp904297v.
- [15] 靳治良, 张晓杰, 吕功焯, 等. 曙红敏化 TiO<sub>2</sub> 光催化分解水制氢的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2006, 28(S2): 58-63. DOI: 10.3321/j.issn:1671-4431.2006.z1.010.
- [16] SREETHAWONG T, JUNBUA C, CHAVADE S. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalyst[J]. *Journal of power sources*, 2009, 190(2): 513-524. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.054.
- [17] 李新军, 张玉媛. 一种光催化燃料电池分解水直接分离制氢的方法: 200910039641. 7[P]. 2009-05-21.
- [18] LIU J, LIU Y, LIU N Y, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 970-974. DOI: 10.1126/science.aaa3145.
- [19] ZHANG X, LIU Y, KANG Z H. 3D branched ZnO nanowire arrays decorated with plasmonic Au nanoparticles for high-performance photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4480-4489. DOI: 10.1021/am500234v.
- [20] LIU E Z, KANG L M, YANG Y H, et al. Plasmonic Ag deposited TiO<sub>2</sub> nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(16): 165401. DOI: 10.1088/0957-4484/25/16/165401.
- [21] ZHAO Z Y. Theoretical study of Pt cocatalyst loading on anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface: from surface doping to interface forming[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2014, 118(42): 24591-24602. DOI: 10.1021/jp508074e.
- [22] LIAO L B, ZHANG Q H, SU Z H, et al. Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst[J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(1): 69-73. DOI:10.1038/nnano.2013.272.
- [23] ZHONG D K, SUN J W, INUMARU H, et al. Solar water oxidation by composite catalyst/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes[J]. *Journal of the American chemical society*, 2009, 131(17): 6086-6087. DOI: 10.1021/ja9016478.
- [24] LI J T, CUSHING S K, ZHENG P, et al. Plasmon-induced photonic and energy-transfer enhancement of solar water splitting by a hematite nanorod array[J]. *Nature communications*, 2013, 4: 2651. DOI: 10.1038/ncomms3651.
- [25] LONG L Z, YU X, WU L P, et al. Nano-CdS confined within titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(3): 035603. DOI: 10.1088/0957-4484/25/3/035603.
- [26] YANG X, WU L P, DU L, et al. Photocatalytic water splitting towards hydrogen production on gold nanoparticles (NPs) entrapped in TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Catalysis letters*, 2015, 145(9): 1771-1777. DOI: 10.1007/s10562-015-1568-6.
- [27] SCHNEIDER J, BAHNEMANN D, YE J H, et al. Photocatalysis: fundamentals and perspectives[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016.
- [28] LEE J W, GREENBAUM E, SAHA B C, et al. A new perspective on hydrogen production by photosynthetic water-splitting[C]//Symposium on fuels and chemicals from biomass, at the 211th national meeting of the American-Chemical-Society. New Orleans La, America, 1996: 209-222.
- [29] ABE R, SAYAMA K, SUGIHARA H. Development of new photocatalytic water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using two different semiconductor photocatalysts and a shuttle redox mediator IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>[J]. *The journal of physical chemistry B*, 2005, 109(33): 16052-16061. DOI: 10.1021/jp052848l.
- [30] WANG Q, HISATOMI T, JIA Q X, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%[J]. *Nature materials*, 2016, 15(6): 611-615. DOI: 10.1038/nmat4589.
- [31] HALMANN M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. *Nature*, 1978, 275(5676): 115-116. DOI: 10.1038/275115a0.
- [32] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. *Nature*, 1979, 277(5698): 637-638. DOI: 10.1038/277637a0.
- [33] YU J G, JIN J, CHENG B, et al. A noble metal-free reduced graphene oxide-CdS nanorod composite for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(10): 3407-3416. DOI: 10.1039/C3TA14493C.
- [34] CHEN X Y, ZHOU Y, LIU Q, et al. Ultrathin, single-crystal WO<sub>3</sub> nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels under visible light[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2012, 4(7): 3372-3377. DOI: 10.1021/am300661s.
- [35] ZHOU Y, TIAN Z P, ZHAO Z Y, et al. High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> square nanoplates benefiting from photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel under visible light[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2011, 3(9): 3594-3601. DOI: 10.1021/am2008147.
- [36] LIU Q, ZHOU Y, KOU J H, et al. High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel[J]. *Journal of the American chemical society*, 2010, 132(41): 14385-14387. DOI: 10.1021/ja1068596.
- [37] BAEISSA E S. Green synthesis of methanol by photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under visible light using a graphene and tourmaline co-doped titania nanocomposites[J]. *Ceramics international*, 2014, 40(8): 12431-12438. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.094.
- [38] WANG P Q, BAI Y, LIU J Y, et al. One-pot synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticle modified anatase TiO<sub>2</sub> nanorods

- toward enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels[J]. *Catalysis communications*, 2012, 29: 185-188. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.10.010.
- [39] Tu W G, ZHOU Y, LIU Q, et al. An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO<sub>2</sub> into methane and ethane[J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23(14): 1743-1749. DOI: 10.1002/adfm.201202349.
- [40] DE BRITO J F, ARAUJO A R, RAJESHWAR K et al. Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on Cu/Cu<sub>2</sub>O films: product distribution and pH effects[J]. *Chemical engineering journal*, 2015, 264: 302-309. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.081.
- [41] GUAN G Q, KIDA T, HARADA T, et al. Photoreduction of carbon dioxide with water over K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight[J]. *Applied catalysis A: general*, 2003, 249(1): 11-18. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00205-9.
- [42] NGUYEN T V, WU J C S. Photoreduction of CO<sub>2</sub> to fuels under sunlight using optical-fiber reactor[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2008, 92(8): 864-872. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.02.010.
- [43] LEHN J M, ZIESSEL R. Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation[J]. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 1982, 79(2): 701-704. DOI: 10.1073/pnas.79.2.701.
- [44] ZIESSEL R, HAWECHE J, LEHN J M. Photogeneration of carbon monoxide and of hydrogen *via* simultaneous photochemical reduction of carbon dioxide and water by visible-light irradiation of organic solutions containing tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium(II) and cobalt(II) species as homogeneous catalysts[J]. *Helvetica chimica acta*, 1986, 69(5): 1065-1084. DOI: 10.1002/hlca.19860690514.
- [45] ISHIDA H, TERADA T, TANAKA K, et al. Photochemical carbon dioxide reduction catalyzed by bis(2,2'-bipyridine) dicarbonylruthenium(2+) using triethanolamine and 1-benzyl-1, 4-dihydronicotinamide as an electron donor[J]. *Inorganic chemistry*, 1990, 29(5): 905-911. DOI: 10.1021/ic00330a004.
- [46] HORI H, JOHNSON F P A, KOIKE K, et al. Photochemistry of [Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (bipy= 2,2'-bipyridine) in the presence of triethanolamine associated with photoreductive fixation of carbon dioxide: participation of a chain reaction mechanism[J]. *Journal of the chemical society, dalton transactions*, 1997, 6(6): 1019-1024. DOI: 10.1039/A607058B.
- [47] HORI H, JOHNSON F P A, KOIKE K, et al. Efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup>[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 1996, 96(1/3): 171-174. DOI: 10.1010-6030(95)04298-9.
- [48] GRODKOWSKI J, BEHAR D, NETA P et al. Iron porphyrin-catalyzed reduction of CO<sub>2</sub>. photochemical and radiation chemical studies[J]. *Journal of physical chemistry A*, 1997, 101(3): 248-254. DOI: 10.1021/jp9628139.
- [49] TERAMURA K, OKUOKA S, TSUNEOKA H, et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using H<sub>2</sub> as reductant over ATaO<sub>3</sub> photocatalysts (A=Li, Na, K)[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2010, 96(3/4): 565-568. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.03.021.
- [50] ZHANG Q Y, LI Y, ACKERMAN E A, et al. Visible light responsive iodine-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to fuels[J]. *Applied catalysis A: general*, 2011, 400(1/2): 195-202. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.04.032.
- [51] LI Y, WANG W N, ZHAN Z L, et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2010, 100(1-2): 386-392. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.08.015.
- [52] LIU Q, ZHOU Y, MA Y, et al. Synthesis of highly crystalline In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(En) hybrid sub-nanowires with ultraviolet photoluminescence emissions and their selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable fuel[J]. *RSC advances*, 2012, 2(8): 3247-3250. DOI: 10.1039/C2RA20186K.
- [53] AN X Q, LI K F, TANG J W. Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide composites for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(4): 1086-1093. DOI: 10.1002/cssc.201301194.
- [54] CHEN L J, GUO Z G, WEI X G, et al. Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO<sub>2</sub> with earth-abundant metal complexes. Selective production of CO vs HCOOH by switching of the metal Center[J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137(34): 10918-10921. DOI: 10.1021/jacs.5b06535.
- [55] FISCHER F, TROPSCHE H. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen[J]. *Brennstoff-chemie*, 1923, 4: 276-285.
- [56] ZHANG Q H, KANG J C, WANG Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: tuning the product selectivity[J]. *ChemCatChem*, 2010, 2(9): 1030-1058. DOI: 10.1002/cctc.201000071.
- [57] 门卓武, 林泉, 吕毅军. 煤基费托合成催化剂活性组分的选择[J]. *神华科技*, 2009, 7(5): 85-87, 93. DOI:10.3969/j.issn.1674-8492.2009.05.021.
- [58] YU S Y, ZHANG T, XIE Y H, et al. Synthesis and characterization of iron-based catalyst on mesoporous titania for photo-thermal F-T synthesis[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40(1): 870-877. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.121.
- [59] GUO X N, JIAO Z F, JIN G Q, et al. Photocatalytic Fischer-Tropsch synthesis on graphene-supported worm-like Ruthenium nanostructures[J]. *ACS catalysis*, 2015, 5(6): 3836-3840. DOI: 10.1021/acscatal.5b00697.
- [60] 谢玮. 第 65 版《BP 世界能源统计年鉴》发布: 2015 能源市场: 供应充裕 需求放缓[J]. *中国经济周刊*, 2016(7): 73-74.
- [61] ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2014, 128: 85-101. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.

### 作者简介:

陈雅倩 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事太阳能光化学能转换研究。

吴梁鹏 (1983-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事能量转换材料、环境功能材料研究。

李娟 (1976-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事能量转换材料、环境功能材料研究。

李新军 (1967-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事能量转换材料、环境功能材料研究。