

文章编号: 1001-3555(2024)01-0093-06

硅基光电极光电催化制氢

王盼盼¹, 王欢^{1*}, 安伟佳¹, 崔文权¹, 韩炳旭^{2*}

(1. 华北理工大学化学工程学院, 河北唐山 063210; 2. 唐山开滦化工科技有限公司, 河北唐山 063611)

摘要: 硅 (Si) 半导体材料作光电极用于光电催化 (PEC) 分解水制氢被认为是解决新能源问题比较有望的措施之一。但目前 Si 基光电极也面临着光利用率低、不稳定、表面反应动力学缓慢等瓶颈。我们总结了目前 Si 基光电极材料的发展现状, 从表面微纳米结构的设计、保护层的选择、助催化剂的改性 3 个提高光电极效率的途径, 对 Si 基光电极材料的性能进行了介绍, 并对其在该领域的发展前景进行展望。

关键词: 光电催化; 制氢; Si 基光电极; 微纳米结构; 助催化剂

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.011

近年来, “氢经济”的概念得到了广泛认可^[1-2]。H₂ 是一种理想的绿色能源载体, 能量密度高, 清洁, 便于储存和运输, 燃烧产物无毒安全。目前制取氢气的方法有很多种, 比如化石燃料重整制氢、工业副产品制氢、电解水制氢、生物质制氢以及光催化制氢等^[3], 但仍然存在 H₂ 纯度低、成本高、制氢效率低等问题。光电催化 (PEC) 分解水制氢是将电催化分解水制氢与半导体光催化相结合的一种技术, 不仅能有效降低电催化分解水制氢的过电位, 还能提高半导体光催化分解水的效率, 是一种具有良好发展前景的绿氢获取途径。

继半导体 TiO₂^[4] 后, 越来越多的半导体材料被用作 PEC 体系的电极材料, 但仍存在着一些问题, 比如只能吸收紫外光, 高反射率, 较短的载流子扩散长度, 较低的稳定性和不合适的导带或价带位置等。Si 储量丰富、成本低、具有合适的带隙、宽吸收光谱和优异的电荷传输性能, 是一种极具应用前景的光电极之一^[5]。然而 Si 半导体材料作为 PEC 体系分解水的光电极还主要存在对光的利用率低, 极易被电解液腐蚀, 分解水动力学缓慢 3 大难题。近年来, 研究者们基于上述 3 个问题对 Si 基光电极催化剂进行了设计和研究, 在光电催化分解水制氢领域取得了很大进展。我们对 Si 基光电极在光电催化分

解水制氢方面的研究进行了分析和综述。

1 光电催化分解水制氢介绍

1.1 光电催化分解水制氢机理

根据光照方式的不同, 光电催化分解水制氢可以分为 3 大类: 光阳极+暗阴极; 暗阳极+光阴极; 光阳极+光阴极。下面以光阴极+光阳极为例介绍光电催化分解水制氢机理。如图 1 所示^[6]: 光电催化分解水主要分为 3 个步骤: (1) 当半导体受到入射光的照

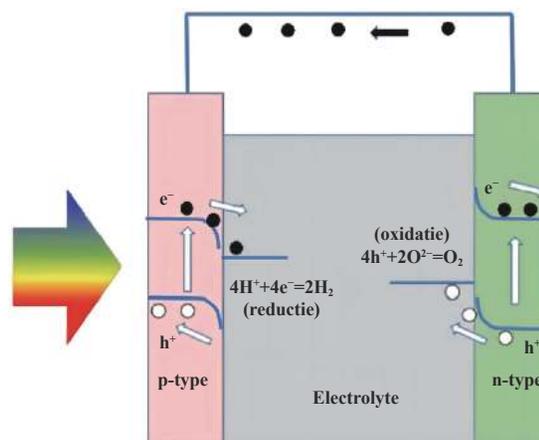


图 1 PEC 分解水机理示意图^[6]

Fig.1 Schematic diagram of water decomposition mechanism of PEC^[6]

收稿日期: 2023-09-08; 修回日期: 2023-10-16.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22306062); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJK2022013)(National Natural Science Foundation of China (No. 22306062); Science and Technology Project of Hebei Education Department (No. BJK2022013)).

作者简介: 王盼盼 (1998-), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 从事光电催化分解水制氢研究, E-mail: 1920794811@qq.com (Wang Pan-pan (1998-), female, born in Hengshui, Hebei, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalytic water decomposition to produce hydrogen. E-mail: 1920794811@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: wang_huan_1987@126.com; E-mail: hanbingxu@kailuan.com.cn.

射时,其价带上的电子(e^-)被激发跃迁到导带,相应留下带有正电的空穴(h^+);(2)光阴极上, h^+ 迁移到对电极, e^- 迁移到半导体-电解质界面参与还原反应产生 H_2 ; (3)光阳极上, e^- 迁移到对电极, h^+ 迁移到界面参与水氧化反应生成 O_2 ^[7].

半导体捕光材料对光电化学体系的催化性能起决定性作用,是光电极的重要组成部分,需要满足以下关键条件:(1)半导体带隙(E_g)必须足够小,保证能够充分吸收太阳光,提高太阳光的利用率;(2)对于 p 型半导体,其导带底应比质子的还原电位(0 V vs RHE)更低,以驱动质子被还原产生 H_2 ,对于 n 型半导体,其价带顶应比水氧化电位(1.23 V vs RHE)更高;(3)具有良好的化学稳定性,并能抵抗电解液和光等的腐蚀,较低的成本和丰富的储量,环境友好^[8].因此,半导体捕光材料的成功开发,是 PEC 电解池未来大规模应用的重要前提.

1.2 光电催化制氢反应体系

光电催化制氢体系大致分为两类:

(1)阴阳两电极处于同一水溶液体系, H_2O 与阳极位置的空穴反应生成 O_2 的能量消耗较高,会对阴极位置上的产氢过程产生间接影响,因此通常在水溶液中加入一些易氧化的牺牲剂如甲醇来结合空穴,加速产氢反应的进行^[9].

(2)阴阳两电极分别处于两个水溶液体系的 H 型反应装置中, H^+ 在阴极上结合电子被还原产生 H_2 , H_2O 在阳极上结合空穴被氧化产生 O_2 ,两电极之间互不干扰,使得光生电子-空穴复合率大大降低.

1.3 牺牲剂的选择

牺牲剂是一种用来清除光生空穴或者捕捉光生电子的具有陷阱式的纳米结构.近些年来常用的牺牲剂有甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乳酸、葡萄糖、硫化钠、亚硫酸钠、硫化钠/亚硫酸钠混合物、三乙醇胺等.Vignesh 等^[10]通过实验证明,对于氧化物光催化剂来说,葡萄糖和甘油是一种理想的牺牲剂;三乙醇胺是碳和硫化物光催化剂的理想牺

牲剂;硫化钠和硫化钠/亚硫酸钠混合物在不使用任何光催化剂的情况下,可以通过光解产生大量 H_2 .

2 Si 基光电极材料

本征半导体 Si 可以通过掺杂不同价态的元素,形成 n 型或 p 型半导体用作光阳极或光阴极来分解水(如图 2).p-Si 的导带边缘位置比析氢反应的电位更负,所以经常作为 HER 的光阴极来研究.由于 OER 是分解水的控速步骤,研究者们也尝试构建 Si 基光阳极,Boddula 等^[11]将过渡金属羟基氧化物(MOOH, M = Fe, Co, Ni)负载到 Si 基光阳极上,通过界面优化提供了更多的表面活性位点以及更有效地促进了光生载流子的传输,对动力学的提升效果更显著,表现出不错的析氧性能.

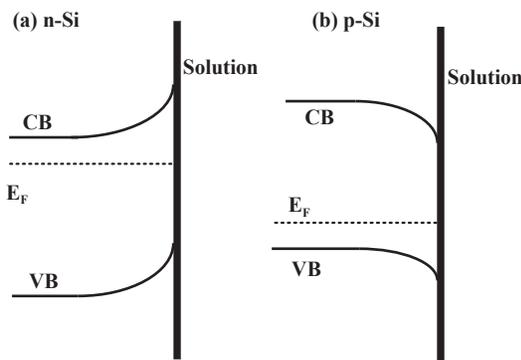


图 2 (a)n-Si 和 (b)p-Si 光电极的能带弯曲的示意图

(CB, 导带边缘; VB, 价带边缘; E_F , 费米能级)

Fig.2 Diagram of band bending of (a) n-Si and (b) p-Si photoelectrodes (CB, Conduction band edge; VB, Valence band edge; E_F , Fermi level)

针对 Si 光电极现存的问题,研究者通过设计表面微纳米结构,如 Si 微米线阵列、Si 纳米柱阵列、Si 微金字塔(如图 3)等^[12]来增强内部反射和降低表面载流子的复合;为了克服电极的不稳定性,通常在 Si 电极的表面制备一层化学稳定的保护层^[13];在 Si 光电极上负载助催化剂来显著降低 HER 或 OER 的过电位,提高 Si 表面的反应动力学.

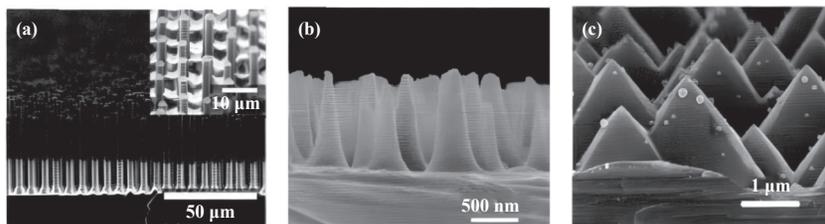


图 3 (a) 微米线结构; (b) 纳米柱结构; (c) 微金字塔结构^[12]

Fig.3 (a) Micron-wire structure; (b) Nano-column structure; (c) Micropyramid structure^[12]

3 Si 基光电极材料改性

3.1 微纳米结构的作用

Si 电极表面微纳米结构除了增强内部反射, 实现有效光吸收, 还具有其他优点: (1) 使用材料少, 制备成本低; (2) 表面结构面积增大, 光生载流子分布得到有效的提高; (3) 在电极-电解质界面上流动的局域电流密度的减少, 使得分解水的过电位降低. 盛等^[14]将 ZnO 分别负载到 Si 微米线和平面 Si 上, 发现在外加偏压-0.2 V 处, 相对于生长在平面 Si 上的 ZnO, 光电流提高了 7.7 倍, 表现出较好的光电化

学特性.

3.2 化学保护层的选择

为了确保电荷快速转移以及高效的光能利用率, 理想的光电极保护层应具有良好的导电性和透光性, 同时具有良好的稳定性. 保护层的表面钝化会对 Si 表面光生载流子的复合有抑制作用^[15]. 此外, 为了避免半导体表面与电解液直接接触, 保护层必须足够的致密以免造成电极表面腐蚀. 通常, 贵金属是一种最常用的光电极保护层, 视光电极的工作条件和装置结构而定, 还可以使用某些非贵金属. 下表 1 列举了几种 Si 光电极表面常见的保护层实例.

表 1 Si 电极表面保护层的类型

Table 1 Types of protective layer on Si electrode surface

Category	Catalyst	Protective layer	Catalyst full name	Photoelectrodes	References
noble metal	Pt	SiO ₂	Pt/SiO ₂ /n ⁺ p-Si	photocathode	[12]
		TiO ₂	TiO ₂ /Pt/n ⁺ p-Si		
metal oxides	Ni-S(activated into porous Ni-O)	Ni	Ni-O/Ni/Si	photoanode	[1]
		Ni	Ni-Mo-S/Ni/Si	photocathode	[1]
metal alloys	Ti-Pt	TiO ₂	pn ⁺ Si/TiO ₂ /Ti/Pt	photocathode	[6]
		Ti	Co-W-S/Ti/n ⁺ p-Si	photocathode	[12]
transition metal sulfides	WS ₂ doped with Co	Al ₂ O ₃	MoS ₂ /Al ₂ O ₃ /n ⁺ p-Si	photocathode	[12]
		Ti	n ⁺ p-Si/Ti/W-Co(OH) ₂	photocathode	[16]
other	N	Al ₂ O ₃	N-CNDs/np ⁺ -Si	photocathode	[4]

由于 Si 基光阴极或光阳极在酸碱性不同的电解质环境中工作, 因此保护层可分为两大类, 即耐酸材料和耐碱材料, 分别适用于光阴极和光阳极. 例如, 在酸性电解质中 Ti 膜可用作光阴极的保护层^[17-18], 在碱电解质中 Ni 膜可用作光阴极和光阳极的保护层^[19]. 但是, 单金属保护层也存在一定的弊端, 在受到光照时由于其存在光反射和寄生光吸收现象导致对光的有效吸收减少. 因此, 像 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 之类的透明金属氧化物半导体作为 Si 电极的保护层被广泛使用^[20]. 迄今为止, TiO₂ 是 Si 光电极的金属氧化物保护层中最常见的. 对于 HER 和 OER, TiO₂ 在 pH 0~14 的电解质中具有较好的化学稳定性, 被广泛用于 Si 光阴极和光阳极.

3.3 助催化剂改性

不同催化剂材料的析氢反应活性取决于本身的析氢反应自由能^[21]. 如图 4, 贵金属 Pt 是 HER 最佳的催化剂, 其氢吸附自由能的变化值 ΔG_H 接近于 0,

具有良好的电荷传输性能和较低的反应过电势, 但因其储量低、成本高的不足, 只能寻找储量丰富的非贵金属、金属合金、金属氧化物、过渡金属硫化物以及其他复合催化剂来替代贵金属实现高效 PEC 分解水制氢研究.

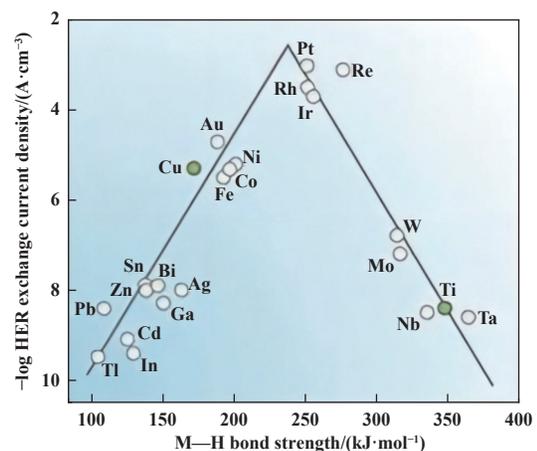


图 4 析氢反应火山图^[21]

Fig.4 Hydrogen evolution volcano diagram^[21]

3.3.1 贵金属

贵金属催化剂是指以具有良好的热稳定性和化学稳定性以及高活性和高选择性的贵金属元素(如铂、金、钯等)作为活性组分的催化剂。贵金属催化剂通常以纳米级颗粒修饰在半导体表面,利用其捕捉半导体受光激发而产生的电子,促进光生电子和空穴的分离,进而增强其光催化活性。范等^[12]在 Si 表面沉积 Pt 纳米颗粒,通过保护层的优化,在 0.49 V_{RHE} 的过电势下能驱动高达 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,能量转换效率达到 8.9%。Zeng 等^[22]在涂覆 WS_2 薄膜的 Si 表面修饰沉积了一层 Au 薄膜作为良好的电子受体和导电层,有效抑制了光生电子的复合,比单独涂覆 WS_2 薄膜光电极的光电流密度和稳定性进一步提高。

3.3.2 金属合金

目前,作为廉价的析氢催化剂,金属合金也得到了广泛研究,合金化作用可以产生多样化的活性位点,优化电子结构以及增强金属-载体间的强相互作用,从而会极大提升析氢反应的本征活性。由于合金化作用所带来的电子效应、集团效应、协同效应、尺寸、晶面、载体等效应会影响催化活性使其优于单金属^[23],像 CoMo、NiMo、NiCo 和 PtCu 等金属合金被广泛研究。

James 等^[24]在 Si 电极上同时制备了 Ni、NiMo 合金和 Pt,发现 NiMo 合金表现出与贵金属 Pt 相似但高于 Ni 的析氢活性,在 0.1 V_{RHE} 的过电位下 NiMo 合金产生的电流密度高于 Ni 产生的电流密度。

3.3.3 金属氧化物

迄今为止,一些金属氧化物材料也可以作为比较不错的析氢电催化剂,成本低,制备简单具有更好的热稳定性,更大的比表面积,并且可以暴露更多的活性位点,如 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 、 MoO_2 等提高活性十分显著。黄等^[1]将 NiS 活化后的多孔 NiO 集成到 Si 表面,在 0.93 V_{RHE} 的起始电压下,达到了 $39.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的光电流密度和 100 h 以上的稳定性。

3.3.4 过渡金属硫化物

近年来,过渡金属硫化物像 MoS_2 、 CoS 、 NiS 及 Fe_2S_3 等因具有低成本、易制备、高活性、稳定性高等优点,在光/电催化分解水制氢的研究中得到了广泛的应用。在过渡金属原子中,外层 d 轨道未被完全填满,导致其形成的化合物呈现出 $3d$ 价电子层结构,硫原子的 $2p$ 轨道与过渡金属原子的 $3d$ 轨道之间具有较小的能带带隙,所以二者合成的过渡金属

硫化物容易发生氧化还原反应,从而显示出更高的催化活性^[25]。

MoS_2 是研究最早且表现突出被认为是极具吸引力的廉价 HER 电催化剂^[26]。材料本体并不是一种良好的催化剂,但其边缘位点却表现出高催化活性。因此,更多的研究人员对制备能够最大限度暴露边缘催化活性位点形态的 MoS_2 产生了极大兴趣。范等^[12]在 Si 表面生长出垂直分布的 MoS_2 纳米薄膜层,通过暴露更多反应活性位点,在 0.4 V_{RHE} 的过电位下,达到了高达 $35.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的饱和光电流密度和 120 h 的稳定性。

3.3.5 过渡金属二硫属化合物

目前许多研究表明,具有层状结构边缘活性位点的过渡族金属二硫属化合物在 HER 过程中发挥了重要作用。例如 MoSe_2 中 Mo 和 Se 元素的边缘都具有催化活性,因此表现出了优异的催化性能,而且具有较高的化学稳定性。黄等^[1]在 Si 表面上制备了 MoSe_2 薄膜,通过薄膜厚度的优化,在 0.4 V_{RHE} 的开路电压下,达到了 $29.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的饱和光电流密度和 120 h 的稳定性。

3.3.6 其它

以石墨烯、碳纳米管、碳量子点等为代表的碳材料具有良好的导电性能和稳定性,已成为最受关注的电催化材料之一。最近研究表明,可以通过引入杂元素 N、S、P、B、O 等对其进行修饰改性的,一般是惰性的、结构一致、缺陷少的纯碳材料,从而提高其 HER 反应性能。例如碳纳米点(CNDs),一般是指纳米尺度的碳纳米颗粒,其表面含有丰富的含氧功能基团,具有较宽的光谱吸收范围、较高的稳定性、价格低廉等诸多优势,同时它还可以用作电子的受体和供体。陈等^[4]在 CNDs 修饰的 Si 表面上掺杂 N 元素,导致 CNDs 中出现了大量缺陷,在 0 V_{RHE} 时的光电流从 3.4 提高到了 10.9 mA。

由于 Co 基化合物像 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 具有较大的纳米片层状结构,良好的电导率^[27]和丰富的活性位点以及分离位点^[28-29],在 HER 性能方面比较突出。通常利用金属元素的掺杂能够对材料的电子结构进行调控,提高其电导率和活性位点,进而对其氢吸附能进行优化,从而提升其催化性能。郑等^[16]在 Si 表面上制备了 W 掺杂的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列,W 的掺杂调控了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电子结构,增大了其活性面积,减小了电解质界面/催化剂之间的阻抗,提高了析氢反应动力学。

4 结论与展望

我们综述了近年来各种类型的 Si 基光电极, 像贵金属、金属合金、金属氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属二硫属化合物以及其它材料在光电催化制氢方面的改性研究. 硅基复合光电极在光电催化分解水制氢方面取得重要的研究进展, 但仍然存在一些过电位高、稳定性差等问题. 在今后的科研中我们应该重点发展大电流密度的 Si 基光电极材料, 进一步提高电极稳定性和光电催化分解水的性能, 为实现工业化分解水制氢提供一种重要的发展途径.

参考文献:

- [1] a. Huang Guan-ping(黄冠平). Study on high efficiency photoelectrochemical decomposition of water silicon based photoelectrode(高效光电化学分解水硅基光电极的研究)[D]. Suzhou(苏州): Suzhou University(苏州大学), 2019.
b. Wei Jing-yu(魏婧宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢金荣). Porphyrin-modified g-C₃N₄ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity (卟啉修饰 g-C₃N₄ 提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(5): 439–451.
- [2] a. Yuan Pan, Chao Zhang, Yan Lin, *et al.* Electrocatalyst engineering and structure-activity relationship in hydrogen evolution reaction: From nanostructures to single atoms[J]. *Sci China Mater*, 2020, **63**(6): 921–948.
b. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of ‘open butterfly’ compounds(“开放型蝶形”化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 331–341.
- [3] a. Silva Veras T, Mozer T S, Costa Rubim Messeder dos Santos D, *et al.* Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(4): 2018–2033.
b. Zhang Zhi-yan(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张潇), *et al.* Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution (咔唑基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 367–374.
c. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photo-catalytic hydrogen evolution (金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.
- [4] Chen De-liang(陈德亮). Nanocatalyst and modification of nano-structure of photodissociated water-silicon photocathode(光解水硅光阴极的纳米催化剂及纳米结构修饰改性) [D]. Suzhou(苏州): Suzhou University(苏州大学), 2016.
- [5] Han L, Abdi F F, Perez R P, *et al.* Optimization of amorphous silicon double junction solar cells for an efficient photoelectrochemical water splitting device based on a bismuth vanadate photoanode[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**: 4220–4229.
- [6] Li He(李鹤). Photocatalytic water decomposition by surface modification of monocrystalline silicon photocathode(单晶硅光阴极表面改性促进光电催化分解水的研究) [D]. Tianjin(天津): Tianjin University(天津大学), 2019.
- [7] Liu Chang(刘畅). Study on the photocatalytic performance of antimony selenide photocathode in water decomposition and hydrogen production(硒化锑光阴极的光电催化分解水制氢性能研究) [D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2021.
- [8] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(22): 7520–7535.
- [9] Hua Qing-feng(华庆峰). Study on photocatalytic oxidation of small molecular alcohols and photocatalytic hydrogen production(小分子醇的光电催化氧化及光催化制氢研究) [D]. Qingdao(青岛): Qingdao University of Science and Technology(青岛科技大学), 2020.
- [10] Kumaravel V, Imam M D, Badreldin A, *et al.* Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(3): 276.
- [11] Boddula R, Xie G, Guo B, *et al.* Role of transition-metal electrocatalysts for oxygen evolution with Si-based photoanodes[J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(8): 1387–1394.
- [12] Fan Rong-lei(范荣磊). Study on high efficiency and stability of silicon-based photolysis water photoelectrode(高效稳定硅基光解水光电极的研究) [D]. Suzhou(苏州): Suzhou University(苏州大学), 2019.
- [13] Bae D, Shayestehaminzadeh S, Thorsteinsson E B, *et al.* Protection of Si photocathode using TiO₂ deposited by high power impulse magnetron sputtering for H₂ evolution in alkaline media[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, **144**: 758–765.
- [14] Sheng Wen-jun(盛文军). Study on structure preparation technology of Si/ZnO micronano graded photoanode(Si/ZnO 微纳分级光阳极结构制备工艺研究) [D]. WuHan(武汉): Huazhong University of Science and Technology(华中科技大学), 2014.
- [15] Hu S, Lewis N S, Ager J W, *et al.* Thin-film materials for the protection of semiconducting photoelectrodes in solar-fuel generators[J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(43): 24201–24228.
- [16] Zheng Jia(郑佳). Preparation of a new type of silicon-

- based photocathode and its hydrogen release behavior (新型硅基光电阴极的制备及其释氢行为研究) [D]. Hangzhou (杭州): Zhejiang University(浙江大学), 2021.
- [17] Mombeshora E T, Muchuweni E, Davies M L, *et al.* Metal-organic chemical vapor deposition of anatase titania on multiwalled carbon nanotubes for electrochemical capacitors[J]. *Energy Sci Eng*, 2022, **10**(9): 3493–3506.
- [18] Kenney M J, Gong M, Li Y, *et al.* High-performance silicon photoanodes passivated with ultrathin nickel films for water oxidation[J]. *Science*, 2013, **342**(6160): 836–840.
- [19] Feng J, Gong M, Kenney M J, *et al.* Nickel-coated silicon photocathode for water splitting in alkaline electrolytes[J]. *Nano Res*, 2015, **8**(5): 1577–1583.
- [20] Liang J, Tan H, Liu M, *et al.* A thin-film silicon based photocathode with a hydrogen doped TiO₂ protection layer for solar hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(43): 16841–16848.
- [21] Hu S, Shaner M R, Beardslee J A, *et al.* Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation[J]. *Science*, 2014, **344**(6187): 1005–1009.
- [22] Zeng L, Liu Y, Lin S, *et al.* High photoelectrochemical activity and stability of Au-WS₂/silicon heterojunction photocathode[J]. *Sol Energ Mat Sol Cells*, 2018, **174**: 300–306.
- [23] Shen T, Wang S, Zhao T, *et al.* Recent advances of single-atom-alloy for energy electrocatalysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, **12**(39): 2201823.
- [24] McKone J R, Warren E L, Bierman M J, *et al.* Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(9): 3573–3583.
- [25] Meng Meng(孟梦), Tang Zhi-hong(唐志红), Wang Yong-zhi(王勇智), *et al.* Research progress of transition metal sulfide catalysts for electrocatalytic oxygen evolution reaction(电催化析氧反应过渡金属硫化物催化剂研究进展)[J]. *Nonferrous Met Mater Eng* (有色金属材料与工程), 2022, **43**(4): 52–60.
- [26] Laursen A B, Kegnæs S, Dahl S, *et al.* Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**: 5577–5591.
- [27] Jin H, Mao S, Zhan G, *et al.* Fe incorporated α -Co(OH)₂ nanosheets with remarkably improved activity towards the oxygen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(3): 1078–1084.
- [28] Sung M C, Lee G H, Kim D W. CeO/Co(OH)₂ hybrid electrocatalysts for efficient hydrogen and oxygen evolution reaction[J]. *J Alloys Compd*, 2019, **800**: 450–455.
- [29] Babar P T, Lokhande A C, Pawar B S, *et al.* Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **427**: 253–259.

Photoelectrocatalysis Hydrogen Production Using Silicon Based Photoelectrodes

WANG Pan-pan¹, WANG Huan^{1*}, AN Wei-jia¹, CUI Wen-quan¹, HAN Bing-xu^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Tangshan Kailuan Chemical Technology Co., LTD, Tangshan 063611, China)

Abstract: The use of silicon (Si) semiconductor materials as photoelectrodes for photoelectrocatalysis (PEC) water splitting to produce hydrogen is considered one of the promising measures to solve the problem of new energy. However, currently, Si based photoelectrodes also face bottlenecks such as low light utilization, instability and slow surface reaction kinetics. This article summarizes the current development status of Si based photoelectrode materials and introduces the performance of Si based photoelectrode materials through three ways to improve photoelectrodes efficiency: design of surface micro-nano structures, selection of protective layers and modification of cocatalyst. The development prospects of Si based photoelectrode materials in this field are also discussed.

Key words: photoelectrocatalysis; hydrogen production; Si based photoelectrodes; micro-nano structures; cocatalyst