

# 光伏驱动电解水制氢技术的研究进展与挑战

陈新,任李萍,陈春迎,王奇,刘柯延,范金鹏,魏进家,陈杰

(西安交通大学 化学工程与技术学院,陕西 西安 710100)

**摘要:** 光伏驱动电解水制氢技术是一种十分有前景的绿色氢能生产技术,利用光伏将太阳能转化为电能,进而驱动电解水制绿氢。这一技术相较于其他类型的制氢技术,不仅具有能耗低、无污染、结构简单等显著优势,而且能够将不稳定的太阳能转化为稳定的氢能,为电力系统提供可靠的储能和调峰手段,对于构建可持续能源体系具有重要意义。概述了光伏驱动电解水制氢技术的研究进展,分析了不同电解槽的选型准则,总结了提高电解水催化剂性能的方法,并探讨光伏电解系统集成放大的优化策略。首先,基于能源危机的背景,指出光伏驱动电解水制氢对于构建可持续能源体系的重要性。接着,介绍了光伏电解水的基本概念,分析了不同电解水技术的原理及优缺点,指出提升电解效率的关键因素。随后,探讨了电解水催化剂的设计与优化方法,特别是在电子结构调控、界面工程和表面工程等方面的创新方法,总结了提高电解水制氢效率的有效策略。进一步,评估了光伏电解系统的耦合构型对效率的影响,讨论了系统集成放大的技术难题。最后,对光伏驱动电解水制氢技术面临的挑战以及未来研究方向进行了展望。对光伏驱动电解制氢技术研究进展进行了详尽的概述,以期为该技术的进一步发展和应用推广提供借鉴。

**关键词:** 氢气;可再生能源;电解水制氢;电解槽;光伏

中图分类号: TQ116.2; TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)12-0038-18

## Research progress and challenges of photovoltaic-driven electrolysis water splitting for hydrogen production

CHEN Xin, REN Liping, CHEN Chunying, WANG Qi, LIU Keyan, FAN Jinpeng, WEI Jinjia, CHEN Jie

(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Photovoltaic driven hydrogen electrolysis, using photovoltaic power to produce hydrogen by electrolysis of water, is a promising green hydrogen production technology, and has significant advantages compared with other types of hydrogen production technology. This technology not only possesses notable advantages such as low energy consumption, pollution-free operation, and a simple structure, but it also converts unstable solar energy into stable hydrogen energy, offering reliable energy storage and peak-shaving capabilities for power systems. It is of great significance for establishing a sustainable energy system. In this paper, the research progress of photovoltaic driven water electrolysis technology is summarized, and optimization strategies for water electrolysis catalysts as well as the integration methods of photovoltaic-electrolysis systems are discussed. Firstly, given the background of energy crisis, the importance of photovoltaic driven hydrogen electrolysis in constructing the sustainable energy system is highlighted. Subsequently, the basic concepts of photovoltaic-electrolysis are introduced, by analyzing the principles and characteristics of different water electrolysis technologies, the key factors for enhancing electrolysis efficiency are revealed. Then, the design and optimization strategies of water electrolysis catalysts are explored, especially innovative approaches in electronic structure modulation, interface engineering, and surface engineering, and the existing strategies for improving the efficiency of hydrogen production by photovoltaic-electrolysis are summarized. Furthermore, the impact of coupling configurations on the efficiency of photovoltaic electrolysis systems is evaluated, and the technical difficulties associated with system integration and scaling-up are discussed. Finally, the challenges and future research directions of photovoltaic-

收稿日期: 2024-10-10; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24101001

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目(2021YFF0501900)

作者简介: 陈新(1999—),男,安徽宣城人,博士研究生。E-mail: XinChen@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 陈杰(1989—),男,山东青岛人,教授,博士。E-mail: jie.chen@xjtu.edu.cn

引用格式: 陈新,任李萍,陈春迎,等.光伏驱动电解水制氢技术的研究进展与挑战[J].洁净煤技术,2024,30(12): 38-55.

CHEN Xin, REN Liping, CHEN Chunying, et al. Research progress and challenges of photovoltaic-driven electrolysis water splitting for hydrogen production[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 38-55.



electrolysis technology for hydrogen production are prospected. A detailed overview of the photovoltaic driven hydrogen electrolysis technology was provided, giving reference for the large-scale application and promotion of photovoltaic-electrolysis.

**Key words:** hydrogen; renewable energy; water electrolysis; electrolyzer; photovoltaics

## 0 引 言

环境污染和能源危机是当前社会亟需解决的重要问题, 构建可持续的能源体系是应对这些挑战最为有效的方案之一。随着“十四五”计划的推进, 我国加速能源结构转型, 清洁减排需求不断上升。为实现规模化的低碳能源结构, 我国提出了“碳达峰”和“碳中和”的目标, 即到 2030 年前达到二氧化碳排放峰值, 2060 年前实现碳中和。

在这一背景下, 可再生能源的开发与利用显得尤为重要。太阳能、风能等可再生能源相较于化石能源具有无碳排放、可再生等优势<sup>[1]</sup>。然而, 可再生能源的间歇性使其难以融入电力系统, 因此低损耗地输电和储能成为利用可再生能源的主要挑战<sup>[2]</sup>。随着可再生能源在能源结构中所占比例增加, 对储能和灵活性的需求也随之上升。氢气 ( $H_2$ ) 是一种绿色、高能量密度的能量载体, 在能源转型中扮演着重要角色。但是,  $H_2$  目前主要是由大量的非可再生能源 (如化石燃料) 生产<sup>[3-5]</sup>。电解水利用电力将水分子分解为氧气 ( $O_2$ ) 和  $H_2$ , 是一种有望实现高效可持续  $H_2$  生产的技术手段。该过程涉及氧化还原化学反应, 在阳极发生析氧反应 (OER) 并在阴极发生析氢反应 (HER)<sup>[6]</sup>, 但由于其需要大量的电力消耗, 成本效益不高。因此, 急需光伏发电与电解水技术的耦合, 利用太阳能发电驱动电解水实现高效低成本  $H_2$  生产<sup>[7-8]</sup>。

光伏电解技术 (PV-EC) 通过将光伏电池与水电解槽直接耦合, 可以有效地将太阳能转化为氢燃料, 是一种可再生能源转化与储存的有效方式。光伏电池将太阳能转化为电能, 进而驱动电解槽分解水。通过光伏发电与电解水技术的紧密结合, 不仅具有无污染、低能耗、结构简单等优点, 还可以将不稳定的太阳能转化为稳定的氢能, 为电力系统提供可靠的储能和调峰手段。然而, 光伏电池和水电解槽的高成本限制了其实际应用<sup>[9-11]</sup>。在光伏驱动电解水制氢技术的实施过程中, 电解槽的种类及选型、电解水催化剂的设计以及光伏电解系统的构筑和开发都是推动光伏电解技术发展关键因素。目前, 主流的电解水制氢技术各有优缺点, 适用于不同的应用场景。在电解水催化剂的设计方面, 研究者们正致力于开发低成本、高活性和高稳定性的电催化剂, 以替代传统的贵金属基催化剂, 降低制氢

成本。光伏电解系统的构筑和开发则是实现光伏驱动电解水制氢技术规模化的关键。研究者们正在探索高效、经济的光伏模块和电解槽模块的集成方式, 致力于将实验室研究成果转化为实际应用。尽管研究者们已做了许多努力, 光伏驱动电解水制氢领域仍面临许多待解决的问题。

综上所述, 光伏驱动电解水制氢技术具有良好的经济效益和应用前景, 是构建可持续能源体系的重要一环。笔者综述了光伏电解技术的研究现状, 重点讨论了水电解槽类型、电解水催化剂的开发以及光伏电解系统规模化设计优化的方法, 以期为太阳能制氢及其他能源转换和储存领域提供高效、清洁的解决方案。

## 1 水电解槽的种类及工作原理

工业上电解水的大规模应用需采用能效高的大型电化学设备。如图 1 所示, 目前主流的电解水制氢技术包括: 碱性水电解槽制氢 (ALK)、质子交换膜/阴离子交换膜电解槽制氢技术 (PEMWE/AEMWE) 和高温固体氧化物电解槽制氢技术 (SOEC)。

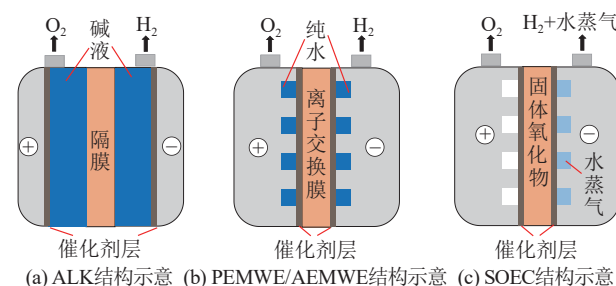


图 1 3 种电解水制氢电解槽结构示意图

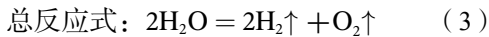
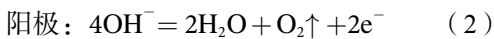
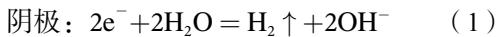
Fig. 1 Schematic diagrams of 3 types of electrolysis cell configurations

### 1.1 碱性水电解槽

碱性水电解制氢技术 (ALK) 是一种成熟且已在工业生产中广泛应用的电解水制氢技术, 其基本结构如图 1a 所示<sup>[12-13]</sup>。20 世纪初, 研究人员已开发出 1 MW 级的大功率碱性电解槽设备。该设备由阳极催化剂、阴极催化剂和分隔膜等组成, 通常使用 KOH 作为电解质, 仅用于离子和电子的传输, 制氢过程中不参与反应。碱性电解水制氢技术具有结构简单、操作便捷和成本低廉的优点, 但存在电解效率不高、对波动性电源适应性差以及碱性电解液腐

蚀性强等缺点。鉴于其启停慢、结构简单、成本低的特点, ALK技术更多适用于大规模长时电解制氢, 例如光伏发电经过直流转换器并网后使用ALK技术电解制氢达到调峰转化的目的。

碱性电解槽的工作温度通常在40~80℃。在冷启动时, 由于电解液处于常温, 其电阻较大, 电解水反应的热力学能垒较高, 显著阻碍了制氢过程。随着通电时间的延长, 碱液温度上升, 电导率提高, 同时电解水反应能垒降低, 产氢效率提升。碱水电解槽能够在30%~110%的变负荷下运行, 冷态启动通常需要2~3h。为了增强不同工况下的运行能力, 常采用热备用方法, 确保电解槽内的碱液保持在一定温度, 以便实现快速热启动。电解碱水制氢的化学方程式如下:



为提高ALK系统的整体效率, 研究者们专注于优化电极材料和设计, 以减少电解过程中的能量损失。通过开发先进的催化剂, 研究人员在阴极和阳极改善反应动力学, 降低所需过电位, 从而提升电能到H<sub>2</sub>的转化效率<sup>[14-16]</sup>。此外, 针对基于ALK的光伏电解系统, 研究重点包括将ALK系统与可再生能源(如太阳能和风能)结合的策略, 特别是如何高效耦合间歇性可再生能源发电, 以及在供应过剩时利用多余的可再生能源进行H<sub>2</sub>生产。尽管贵金属基电催化剂在催化HER和OER中有着优异性能, 但其高成本和资源稀缺性限制了大规模应用中的实际使用。研究者们正在探索更可持续和环保的材料, 包括寻找丰富且经济实惠的替代催化剂, 这些催化剂相比传统铂基催化剂对环境影响更小<sup>[17-18]</sup>。

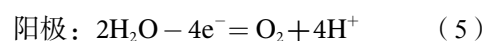
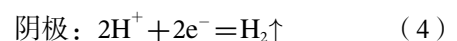
分隔膜在ALK系统中扮演着重要角色, 它不仅确保了电极之间的离子接触, 还能防止产物气体的混合。分隔膜的离子导电性对电池电压至关重要, 而其对溶解产物气体的渗透性则影响气体的纯度。传统的碱性水电解槽通常使用高浓度的KOH溶液, 以及由陶瓷氧化物制成的多孔分隔膜(如石棉或聚合物), 作为离子导体和分隔膜<sup>[19-21]</sup>。例如, 聚砜因其优良的稳定性和可加工性而被推荐作为基质材料。一些无机材料如ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>常被添加到聚合物基质中, 以增强其亲水性<sup>[22]</sup>。然而, 随着时间的推移, 它们的机械稳定性会下降, 因为可能与聚合物基质发生聚集或不相容。研究表明, 引入纤维素纳米晶体可以增强聚砜复合材料的机械性能和离子导电性。在质量分数30%的KOH电解液中, 使用纤维素纳米晶体混合的ZrO<sub>2</sub>/聚砜复合分隔膜

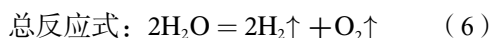
和镍基电极的碱性电池表现出在1.9V时可达到2A/cm<sup>2</sup>的高性能。然而, 高浓度的KOH可能导致电极及其他组件的快速腐蚀。此外, 电解液暴露在周围的二氧化碳中可能形成碳酸盐, 消耗OH<sup>-</sup>, 从而降低离子导电性并影响电解装置的性能。

## 1.2 离子交换膜电解槽

质子交换膜电解槽(PEM)和阴离子交换膜电解槽(AEM)的结构类似, 如图1b所示, 系统由膜电极、气体扩散层、阳极极板和阴极极板构成。膜电极包含阴极催化剂层、阳极催化剂层和离子交换膜。两侧的极板负责导电及水、气的流通, 通常采用石墨、钛或不锈钢等材料。气体扩散层促进气液传质, 防止气体在催化剂层表面附着, 常用导电多孔材料如钛毡和碳布。催化层是进行析氧和析氢反应的关键区域。离子交换膜由固体电解质构成, 适用于零间隙配置, 有效提升传质效率, 同时阻止电子传递, 避免O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>接触。质子交换膜仅允许H<sup>+</sup>从阳极传递到阴极, 阴离子交换膜仅允许OH<sup>-</sup>从阴极传递到阳极<sup>[23]</sup>。膜的厚度一般在50~300μm, 必须做出一些针对厚度的设计选择。一方面, 膜的厚度与该组件的电阻有关, 膜越薄, 电阻就越低; 另一方面, 如果需要高压操作, 膜必须更厚, 以防止气体穿越, 提高安全性和法拉第效率。离子交换膜电解槽对可再生能源产出的波动性电源有着良好的适应性, 同时启停时间快, 更加契合光伏驱动电解水制氢体系。目前, 杜邦公司开发的Nafion材料是应用最广泛的膜材料之一<sup>[24]</sup>。PEMWE的性能和耐久性均高于ALK<sup>[25-26]</sup>。AEMWE则结合了PEMWE和ALK的优点, 采用零间隙结构, 同时避免了PEMWE的酸性环境对催化剂的腐蚀, 有效降低催化剂成本。但AEMWE因其阴离子交换膜材料仍不成熟, 目前尚未大规模工业应用。由于离子交换膜电解槽对波动性电源适应性较强, 更适用于直连式就地离网光伏制氢场景。

目前, PEM电解水装置已在工业上实现大规模生产。在运行过程中, 纯水作为反应物从阳极流道进入, 经过扩散层到达催化剂层表面。外加偏压和催化剂的作用下, 发生OER, 生成的O<sub>2</sub>通过扩散层回流到流道, 并被水带走。阳极产生的氢离子在电势差的影响下穿过质子交换膜到达阴极, 在阴极催化剂的作用下进行HER, 生成的H<sub>2</sub>则通过阴极气体扩散层排出。PEM电解水制氢的化学反应过程如下:



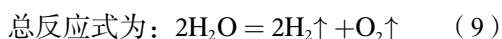
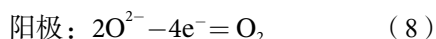
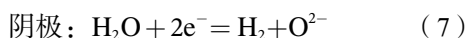


目前, 针对 PEM 电解水研究主要集中在开发高性能的阴极和阳极催化剂, 以提高反应动力学并降低过电位, 从而提升整体效率。与 ALK 类似, 最新的 PEM 电解水技术使用贵金属基电催化剂, 如铂基材料用于 HER, 铱基氧化物用于 OER。然而, 近几十年来, 这些贵金属(铂和铱)的价格大幅上涨, 导致 PEM 技术的整体成本增加<sup>[27]</sup>。为了克服成本问题, 研究者们努力寻求替代的非贵金属催化剂, 如过渡金属氧化物、单原子催化剂和有机催化剂等, 以降低材料成本并提高 PEMWE 的经济可行性<sup>[28]</sup>。这些替代催化剂在反应动力学和稳定性方面的挑战仍需进一步研究和优化。此外, 研究者们也在优化离子交换膜的性能, 以提高其质子导电性、减少内部电阻, 并在电解过程中尽量减少能量损失。

### 1.3 固体氧化物电解槽

固体氧化物电解水制氢技术的初步研究可以追溯到 20 世纪 70 年代, 由 Brookhaven 实验室、GE 公司和德国 Dornier 公司率先开展。在这一技术中, 操作温度可高达 1 000 °C, 显著降低了水分解的能垒, 从而实现较高的效率。如果能够有效回收余热, 其效率甚至可达到 90%。然而, 这种高温环境对材料的耐热性要求极为严格, 因此, 目前固体氧化物电解槽制氢技术仍主要处于实验室研究阶段<sup>[29]</sup>。

该技术的工作原理如图 1c 所示, 高温水蒸气通过孔道进入电解槽, 在阴极分解还原产生 H<sub>2</sub>, 而氧离子(O<sup>2-</sup>)则通过中高温氧化物传递到阳极, 失去电子被氧化形成 O<sub>2</sub>。固体氧化物制氢的电化学反应过程如下:



高温导致的电极寿命低和电力成本高等问题阻碍了 SOEC 的工业化进程。经过几十年的研究, 研究人员在 SOEC 的电极材料(如金属材料、陶瓷材料和金属陶瓷材料)和设计策略(如纳米结构设计、表面改性和掺杂)方面取得了巨大进展。现有的电极材料仍存在较大的缺陷, 无法满足日益增长的能源转换需求, 如离子导电性不佳、阳极降解等<sup>[30]</sup>。因此, 有必要进一步研究电极材料的开发与设计, 以提高法拉第效率和长时稳定性。为了获得更好的电解效果, SOEC 系统的所有部件都需要满足一定的标准。电解质层应尽可能薄且致密, 这样可以有效降低欧姆过阻, 提高电流效率。电解质层应具有高离子导电性和低电子导电性, 以防止内部短路。

阴极和阳极应具有适当的孔隙率, 以便水蒸气在电极表面和电极-电解质界面之间顺畅扩散, 并应在氧化或还原电位下保持长期稳定。在电解的高温运行过程中, 由于电极和电解质之间的材料不同, 必要时应添加缓冲层以匹配热膨胀系数<sup>[31]</sup>。同时, 需进一步探索 SOEC 与其他工艺的联动, 通过热耦合生产其他高附加值化学品, 以降低电力成本。

## 2 电解水催化剂的设计

目前用于 HER 和 OER 的最先进的电催化剂分别是基于铂以及基于钌和铱的贵金属材料<sup>[32-33]</sup>。然而, 贵金属材料成本高、资源稀缺等因素阻碍了它们的实际应用。因此, 研究人员设计出低成本、高效率和高稳定性的电催化剂, 如非贵金属基催化剂用作适用的电极材料。

水分解过程需要在高浓度电解质环境中进行, 以降低电势, 但这一挑战相对较大, 因为非金属材料在高强度电解质中稳定性差或反应性能不佳。在酸性环境下, OER 是水分子的脱氢反应, 而 HER 则是氢离子(H<sup>+</sup>)的还原过程。在碱性和中性条件下, OER 是氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)的脱氢过程, 而 HER 则涉及在碱性条件下水分子的脱氧化反应。由于非金属材料在强酸性环境中的溶解度较高, 酸性条件下的催化剂设计研究更具挑战性, 碱性和中性条件在低成本大规模 H<sub>2</sub> 生产中则更有前景<sup>[34-35]</sup>。到目前为止, 已经开发出若干用于整体水分解的双功能电催化剂, 包括过渡金属氧化物、磷化物、氮化物、硫化物以及硒化物<sup>[36-40]</sup>。

如图 2 所示, 开发电解水催化剂的合理设计手段可以分为 3 个方面。

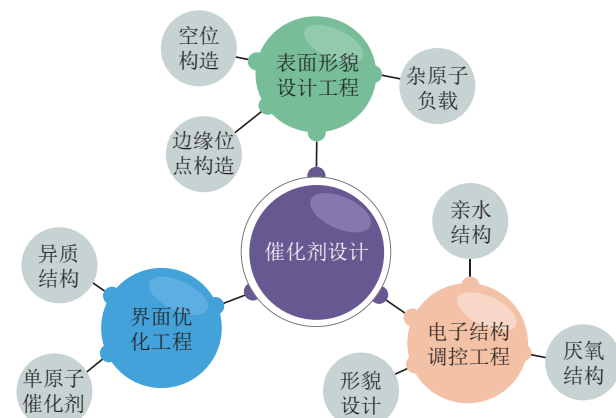


图 2 电催化剂设计总体策略示意

Fig. 2 Strategies for designing electrocatalysts

### 2.1 电子结构调控

通过调控电子结构优化催化剂对反应中间体吸附能是提升电催化剂在水分解过程中固有活性的关

键且有效的策略。该方法包括杂原子负载、空位构造和边缘位点构造,通过引入杂原子或离子,可以引起局部电子重排列,进而激活掺杂物或相邻原子,形成催化活性位点。此外,这种电子重新分布还有助于将电荷从电极界面转移至被吸附中间体<sup>[41-42]</sup>。

2D层状 MoS<sub>2</sub> 是一种典型的 HER 电催化剂,但表现出较差的 OER 活性。通过在 MoS<sub>2</sub> 中使用钴的共价掺杂方法可以实现催化剂的双功能性<sup>[43]</sup>。采用蒸汽相水热法使用细菌纤维素、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作为前体合成了掺杂钴的 MoS<sub>2</sub>(CoMoS<sub>2</sub>)。钴通过替代 Mo 原子共价掺杂进入 MoS<sub>2</sub>,形成了稳定的材料结构(图 3a)。通过计算 3d Co 和 3p S 的态密度可以确认 Co-S 共价键的形成(图 3b)。EXAFS 图谱证明了 Co 以共价形式掺入 MoS<sub>2</sub> 结构中,而非形成金属 Co 和 Co 氧化物(图 3c)。所得材料表现出优异的电催化活性,对 HER 和 OER 均表现出优越的电催化活性。在 1.0 mol/L KOH 中 1.55 V 下进行的整体水分解试验显示出 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的生成速率分别为 9.1 和 4.5 μmol/min,并且接近 100% 的法拉第效率。HER 活性归因于因电子结构变化导致的内

在导电性增加和 ΔG<sub>H\*</sub>减小,而 OER 活性源于在阳极电位下形成的高价态 Co<sup>3+/4+</sup>。将 F 阴离子掺入尖晶石 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的氧空位中<sup>[44]</sup>,并成功通过调整电子结构影响 OER 催化机制。理论密度计算表明(图 3d),F 的引入加强了 Co3d 和 O2p 轨道之间的杂化,将 O2p 轨道中心上移,并激活了晶格氧的氧化还原能力,成功触发了晶格氧催化机制(LOM)。F 阴离子的高电负性有利于平衡活性位点周围的电子环境,稳定催化剂结构。合成的 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub>/CNTs 非贵金属催化剂在碱性条件 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下过电位为 350 mV。此外,通过钒(V)掺杂实现了 NiS<sub>2</sub> 的电子结构重构,并且从半导体特性转变为金属特性<sup>[45]</sup>。掺杂后 NiS<sub>2</sub> 的黄铁矿晶格结构得以保留,同时晶格参数减小(图 3e)。电子结构重构是由于从掺杂的 V 到 Ni 位点的电子转移,从而使 Ni 位点获得更多电子。当获得的 V 掺杂的 NiS<sub>2</sub> 在双电极系统中用作阳极和阴极进行水分解时,需要 1.56 V 的电压以达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。类似的结果也在尖晶石型和钙钛矿型电催化剂中观察到<sup>[46-48]</sup>。

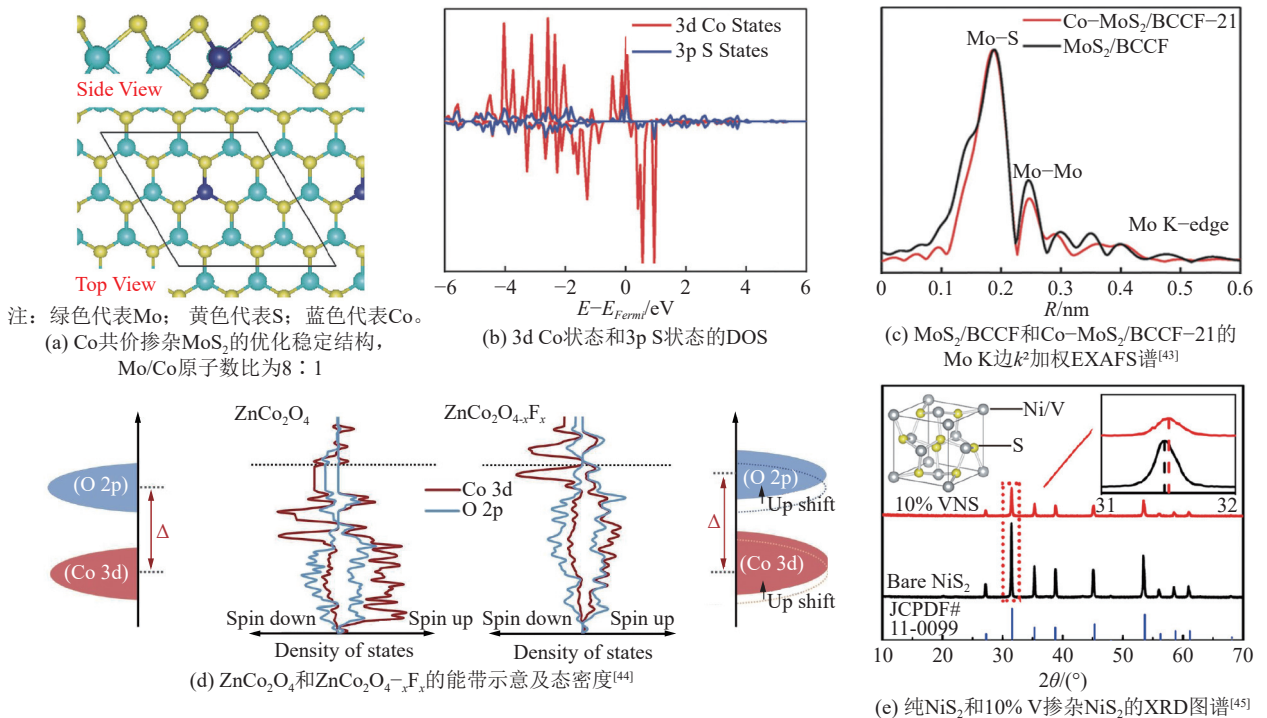


图3 杂原子负载的电催化剂设计案例

Fig. 3 Design cases of heteroatom-loaded electrocatalysts

酸性水分解可以通过 V 掺杂的 CoP<sub>2</sub> 催化剂来实现。研究发现, V 掺杂会导致 CoP<sub>2</sub> 晶格膨胀和 d 带中心上移,进而增强 P 位点上的氢吸附,提高 HER 的活性<sup>[49]</sup>。此外, V 掺杂促进了表面结构的生成,形成了一层较厚的氧空位富集的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层,提

升了抗酸腐蚀性,并优化了氧和水物种的吸附自由能,从而改善了 OER 的活性和稳定性。金属掺杂可以增加电导率,并通过调整电子结构优化氢和氧的吸附动力学。同时,掺杂可能诱导晶格畸变和原子缺陷,提供额外的活性位点<sup>[50-52]</sup>。值得注意的是,

引入双非贵金属原子可以进一步提升催化剂的电催化活性, 不同掺杂原子之间的协同作用可能带来对整体分解的双功能催化活性。

引入非金属元素如 N、P、O 和 S 等会对电催化剂的电子结构及其相关的催化活性产生显著影响。例如, 通过水热法合成了 S 掺杂的 NiFe 层状双羟基化合物 (LDHs) 纳米片 (图 4a)<sup>[53]</sup>。OER 过程中, NiFe LDHs 中的 S 元素可被溶解, 触发化学重构和结构重组, 激活晶格氧的氧化还原反应。LDHs 结构随后重构为 FeOOH 相。所得催化剂在 1.43 V 电压下便可产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的全解水电流密度。整体水分解系统由 GaAs 太阳能电池驱动, 展

现出直接太阳能进行水分解的潜力 (图 4b)。通过煅烧合成了 P 掺杂的 Ni-Mo 双金属气凝胶 (图 4c)<sup>[54]</sup>。磷掺杂改变了 Ni、Mo 金属原子周围的电子结构, 优化了催化剂活性位点与 H\* 之间的吸附强度, 降低了水分解的能垒 (图 4d)。该催化剂在施加 1.46 V 电压时, 可达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 展示出优异的双功能活性。异元素掺杂在提升电催化活性中起着重要作用, 通过不同非金属元素的协同作用优化催化剂的电子结构, 并增强每个活性位点的固有活性。与金属元素掺杂相比, 非金属元素的均匀引入更具挑战性, 高水平的非金属掺杂往往难以实现。

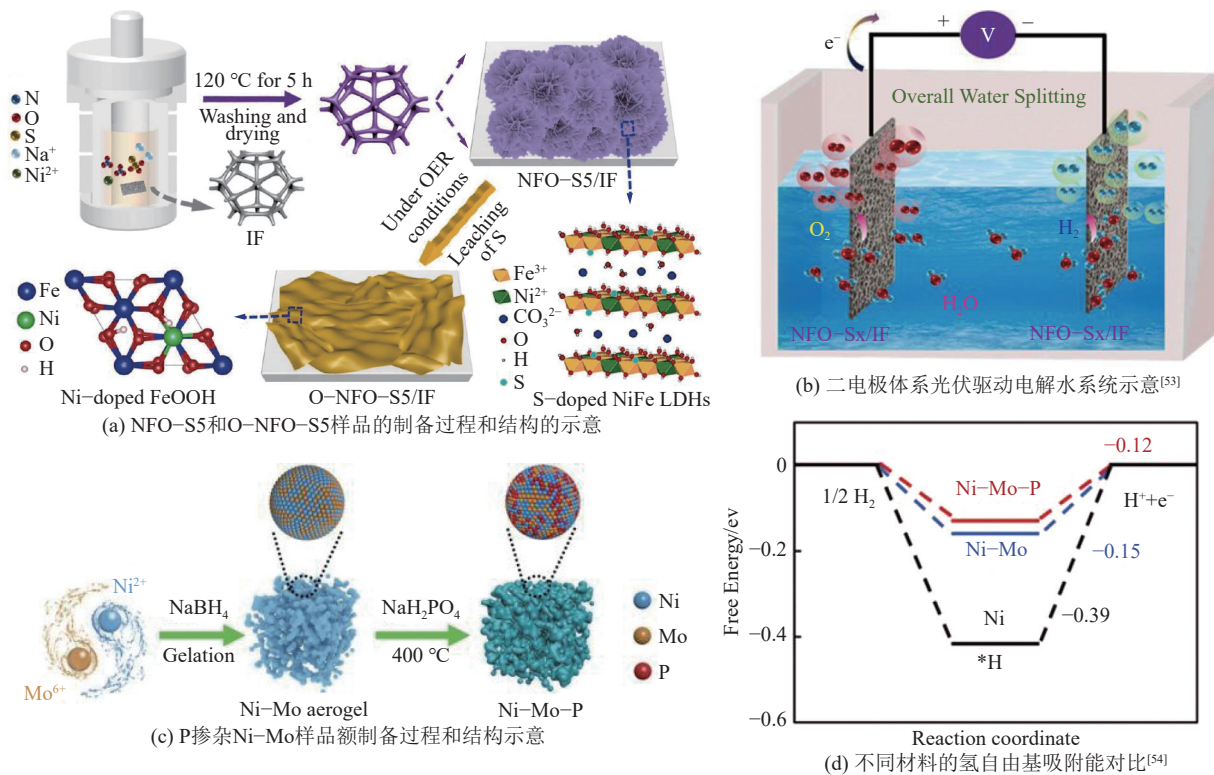


图 4 空位构造的电催化剂设计案例

Fig. 4 Design cases of electrocatalysts with vacancy structures

空位构建通常导致局部电子密度的波动和边界处的原子松弛。过渡金属材料中的空位可以通过调节其电子结构来促进催化活性。在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中形成的氧空位 (V<sub>O</sub>) 可以大幅提高 OER 活性。为了实现对水分解的双功能活性, 利用 Ar 等离子体处理 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 并加入磷前体, 填充了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的氧空位。磷掺杂可以提高催化剂的电导率和中间体结合能, 进一步增强催化活性<sup>[55]</sup>。同时, 还研究了金属阳离子空位的引入。采用湿化学方法在泡沫镍上合成了具有 Fe 空位的 Fe 氧化物纳米片<sup>[56]</sup>。在碱性电解槽中同时用作阴极和阳极时, 施加 1.62 V 的电压即可获得 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。理论模拟和试验结果表

明, Fe 空位可以增强电导率, 有利于电荷传输。它们还可以激活第二邻近的 Fe 到 Fe 空位, 形成新的活性位点, 诱导催化剂的双功能性, 实现整体水分解。此外, 通过 NiP 纳米阵列中的 Ni<sup>2+</sup> 离子与 Co<sup>2+</sup> 离子之间的简单阳离子交换反应, 成功制备了富含 P 空位的原子级 Co 掺杂 NiP 纳米片阵列电极, 这些空位有利于提升电极的本征活性<sup>[57]</sup>。Ni<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>P 同时作为阴极和阳极的水电解槽在 500 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下表现出较低电位 (1.71 V) 和超长耐久性 (>500 h), 性能优于大多数自支撑电极。

由此可见, 在材料中引入杂原子和空位等方式能够促使催化剂内部发生电子迁移, 改变活性位点

周围的电子结构,有效调控活性位点对反应中间体的吸附能,最终提高催化活性。虽然通过调控电子结构提升催化剂活性已经取得了显著的成果,但仍存在一些挑战和需要进一步研究的问题。均匀的非金属元素掺杂往往难度较大,同时如何精确控制和调节空位的数量和分布仍然是一个难题。因此,未来的研究可以进一步探索更加高效的掺杂方法和空位构建技术,同时深入探究催化剂活性位点与反应中间体之间的相互作用机制,为设计更高效的催化剂提供理论和技术指导。

## 2.2 界面优化

在电催化领域,异质结构的设计引起了广泛关注。异质结构中的纳米界面可以利用不同组分之间的协同作用使电子发生转移,从而调节电子结构。优化活性位点周围的电子环境能够显著影响单个位点的本征的电催化性能<sup>[58]</sup>。同时,纳米界面的构建能够增加活性位点的数量,从而促进了催化活性的提高。

自支撑于导电基底上的异质结构(如碳纤维纸、碳布和泡沫镍)可以形成三维分层结构,从而促进电荷和质量的传递,有利于活性位点的暴露,并优化反应中间体的吸附性能。研究人员采用相分离法合成了一种由Co和Mo<sub>2</sub>C组成的异质结构,负载在碳基材料上。密度泛函理论计算和试验结果表明,电子可以从Co转移到Mo<sub>2</sub>C并填充Mo的反馈轨道,从而调节氢和水分子的吸附行为,提高HER的活性。此外,在OER期间,Co能够通过自身氧化来保护Mo<sub>2</sub>C,从而提高OER的活性和稳定性。该催化剂在碱性水电解装置中实现10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度所需的电压仅为1.59 V。另一项研究通过原位电化学表面重构方法,在泡沫镍上构建了氮化物-氢氧化镍(Ni<sub>3</sub>N-Ni(OH)<sub>2</sub>)异质结构。表面氢氧化物层与Ni<sub>3</sub>N之间的电子转移,以及Ni的d轨道中心的向下偏移,均有助于反应中间体的有效吸附,从而带来了极高的HER活性,几乎达到Pt/C催化剂的水平<sup>[59]</sup>。此外,其他异质结构材料也呈现出类似的电子协同效应,如Ni/MoO<sub>2</sub>@CN和MoO<sub>3</sub>/Ni-NiO<sup>[60]</sup>。核-壳异质结构通过增加界面接触区域,进一步加强了活性物质之间的协同效应。在这些催化剂中,电子在异质结构界面处的重新分布,可以有效优化催化剂对反应中间体的吸附能量,从而提升HER和OER的催化性能。许多核-壳异质结构催化剂已经被报道,如Ni@Ni(OH)<sub>2</sub>/PC<sup>[61]</sup>和Ni(OH)<sub>2</sub>@CuS<sup>[62]</sup>,这些材料均显示出优异的催化活性和稳定性。

具有特殊形貌的纳米结构异质结同样有助于优

化异质界面处的对反应中间体的吸附能。将Ni金属有机框架(MOF)进行溶剂热磷化,然后浸入Fe<sup>3+</sup>水溶液中制备得到Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH异质结构纳米粒子<sup>[63]</sup>。表征结果显示,Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH异质结构纳米粒子的平均尺寸为12.83 nm,且异质界面引发了Ni<sub>2</sub>P和Fe(O)OH之间的电子相互作用(图5a)。在碱性溶液中催化OER时,Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH-40/NF表现出较高活性,催化OER的电流密度达到10 mA/cm<sup>2</sup>的时仅需240 mV的过电位,明显优于无异质结构的Ni<sub>2</sub>P/NF。在Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH-40/NF上观察到更低的表观活化能、电荷转移电阻和塔菲尔斜率,这表明异质结构纳米粒子表面的OER动力学更容易进行。Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH-40/NF和Ni<sub>2</sub>P/NF的OER机理途径都涉及电子和质子的解耦转移过程,而在Ni<sub>2</sub>P/Fe(O)OH-40/NF上观察到更高层次的晶格氧化机制(LOM)参与,这是由于Ni位点周围的H<sup>+</sup>浓度增加所致(图5b、图5c)。密度泛函理论计算证明,与Fe(O)OH形成异质结构会改变能带结构和OER中间体的吸附能,从而在速率决定步骤中降低能量势垒。通过模仿传统有机太阳能电池中的本体异质结形态,开发了一种均匀的10 nm级纳米立方体<sup>[64]</sup>。该纳米立方体PCO-nHI由钴磷化物(CoP)和钴氧化物(CoO)之间的亚纳米级异质界面构成,可用作碱性水分解电催化剂,对HER和OER均表现出优异的活性和稳定性。此外,该催化剂在酸碱环境中均具有较高的HER催化活性,这得益于材料表面同时具有高水解离性能(CoO)和高HER催化性能(CoP)的活性位点。同时,PCO-nHI催化剂中CoO和CoP的共存增强了CoO的稳定性,避免其还原为Co金属,并使其在反应过程中保持稳定。通过喷雾涂覆工艺,纳米立方体电催化剂可以均匀涂覆在大面积基底(约6.6 cm × 5.6 cm)上,并应用于碱性水电解槽中,能够稳定输出600 mA/cm<sup>2</sup>的电流超过100 h。将其应用在使用硅光伏电池的PV-EC系统,在超过100 h内稳定实现了11.5%的太阳能到氢能的能量转换效率(η<sub>STH</sub>)。

近年来,单原子电催化剂(SACs)引起了广泛关注,因为它们具有接近100%的原子利用率和优越的催化活性。SACs指的是负载在载体上的孤立金属中心。将金属原子锚定在2D LDH、碳或其他金属化合物等基底上,可有效阻碍聚集和/或溶解,是实现高稳定性的有效策略。金属单原子与载体之间的相互作用在催化活性中起着至关重要的作用。因此,寻找一种与单原子有强烈相互作用但不损害电催化活性的适当导电载体是非常重要的。

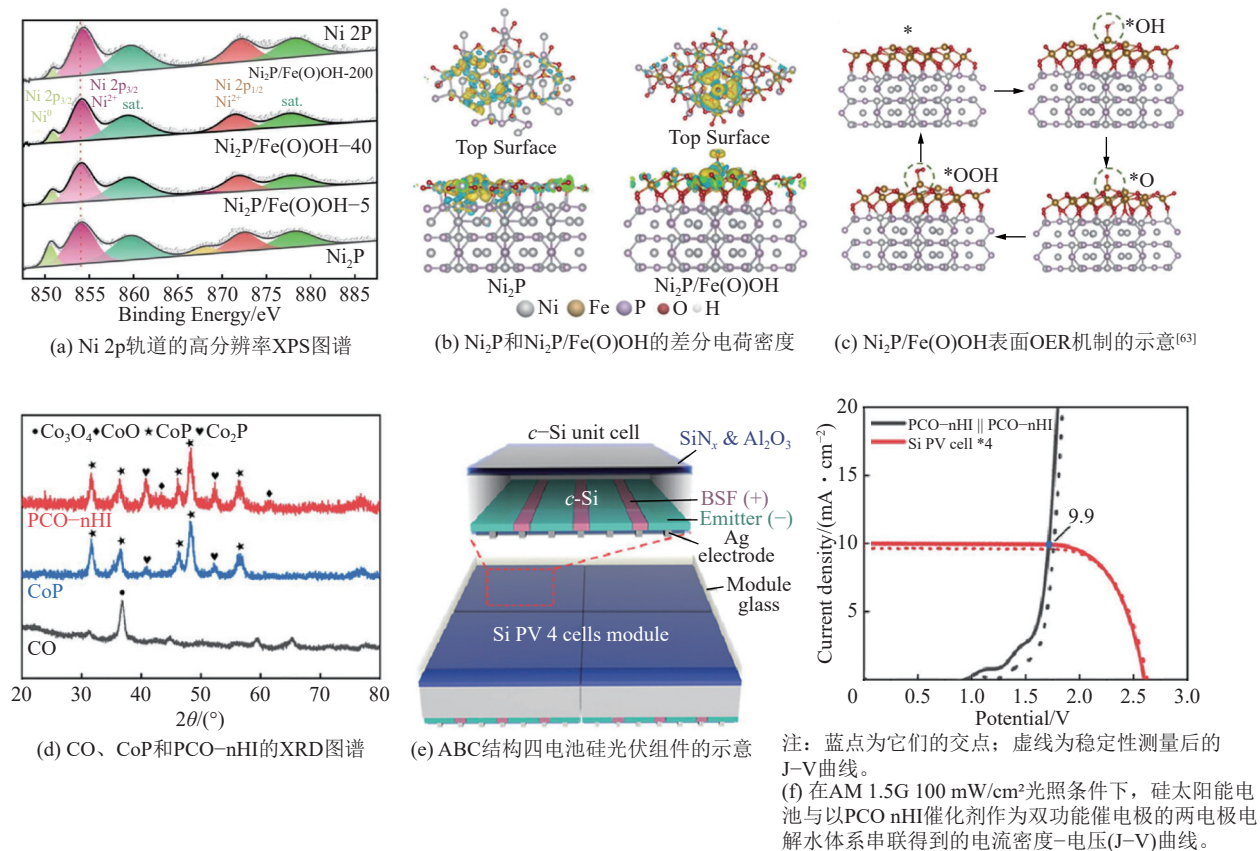


图 5 具有异质结构的电催化剂设计案例

Fig. 5 Design cases of electrocatalysts with heterostructure

通过激光蒸镀能够合成 C<sub>60</sub> 基底支撑的 V 原子催化剂, 并使用密度泛函理论和红外多光子解离光谱计算研究了它们的水分解过程<sup>[65]</sup>。发现了电荷从 C<sub>60</sub> 基底向 V 原子转移, 同时轨道相互作用分析表明, C<sub>60</sub> 基底的碳原子轨道与水中氢原子轨道有明显重叠(图 6a)。电荷转移和轨道重叠有利于调节催化剂对催化中间态, 从而使能垒降低了 70 kJ/mol 并提高电催化活性。除碳材料外, 2D 材料如 LDHs 也可被作为单原子催化剂的基底<sup>[66]</sup>。通过电沉积和蚀刻方法制备了负载在具有缺陷镍铁 LDHs 纳米片上的钌催化剂。该催化剂组装的双电极水电解装置在碱性介质中, 仅需 1.72 V 的电压便可达到 500 mA/cm<sup>2</sup> 的全解水电流密度。在 LDHs 中构造缺陷可以通过它们的密切相互作用稳定金属单原子。试验和密度泛函理论结果显示, Ru—O 基团的存在优化了催化剂对 HER 过程中反应中间体 H\* 的吸附能, 从而增强了对 HER 的电催化活性(图 6b、图 6c)。此外, 通过将高价态过渡金属掺入基于 Ni 的 LDHs, 可以获得具有强相互作用的基底, 能够有效锚定单原子金属位点。高价态过渡金属形成的强金属-氧键, 使其能够保持表面构型, 并抑制催化剂表面的重构现象。

通过水热法在 NiVLDHs 电催化剂表面均匀

分散 Ru<sup>[67]</sup>。该催化剂可同时作为阳极和阴极, 在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 该催化剂在双电极碱性水电解体系中仅需 1.63 V 的过电势。原位光谱揭示了金属支撑相互作用能够稳定原子 Ru 位点, 电子由 Ni 向 Ru 转移, 使 Ru 达到低氧化状态以促进 HER, 同时 Ru 位点可以提高 Ni 位点的氧化状态, 有利于 OER 活性(图 6d)。此外, 单原子可以被基底保护以应用于长时酸性水分解。将 Ir 单原子分散在 Fe 纳米颗粒中, 再将 IrFe 纳米颗粒封装到 N 掺杂的碳纳米管中, 以获得 Ir-SAC@Fe@NCNT 催化剂。双重保护策略有效提高了酸性水分解活性和稳定性, 仅需 1.51 V 偏压以提供 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 并能稳定运行 12 h(图 6e)。

在电催化分解水领域, 设计异质结构和单原子催化剂来进行界面优化具有广阔的前景和重要的应用价值。通过优化活性位点周围的电子环境和增加活性位点的数量, 异质结构催化剂在 HER 和 OER 等电催化反应中表现出优越的活性和稳定性。同时, 单原子电催化剂因其接近 100% 的原子利用率具有极高的质量比活性。通过选择合适的基底和稳定性优化策略, 单原子催化剂在电催化反应中也取得了显著成效。未来研究者们可以进一步探索更多类型的异质结构和单原子催化剂, 以应对不同电催



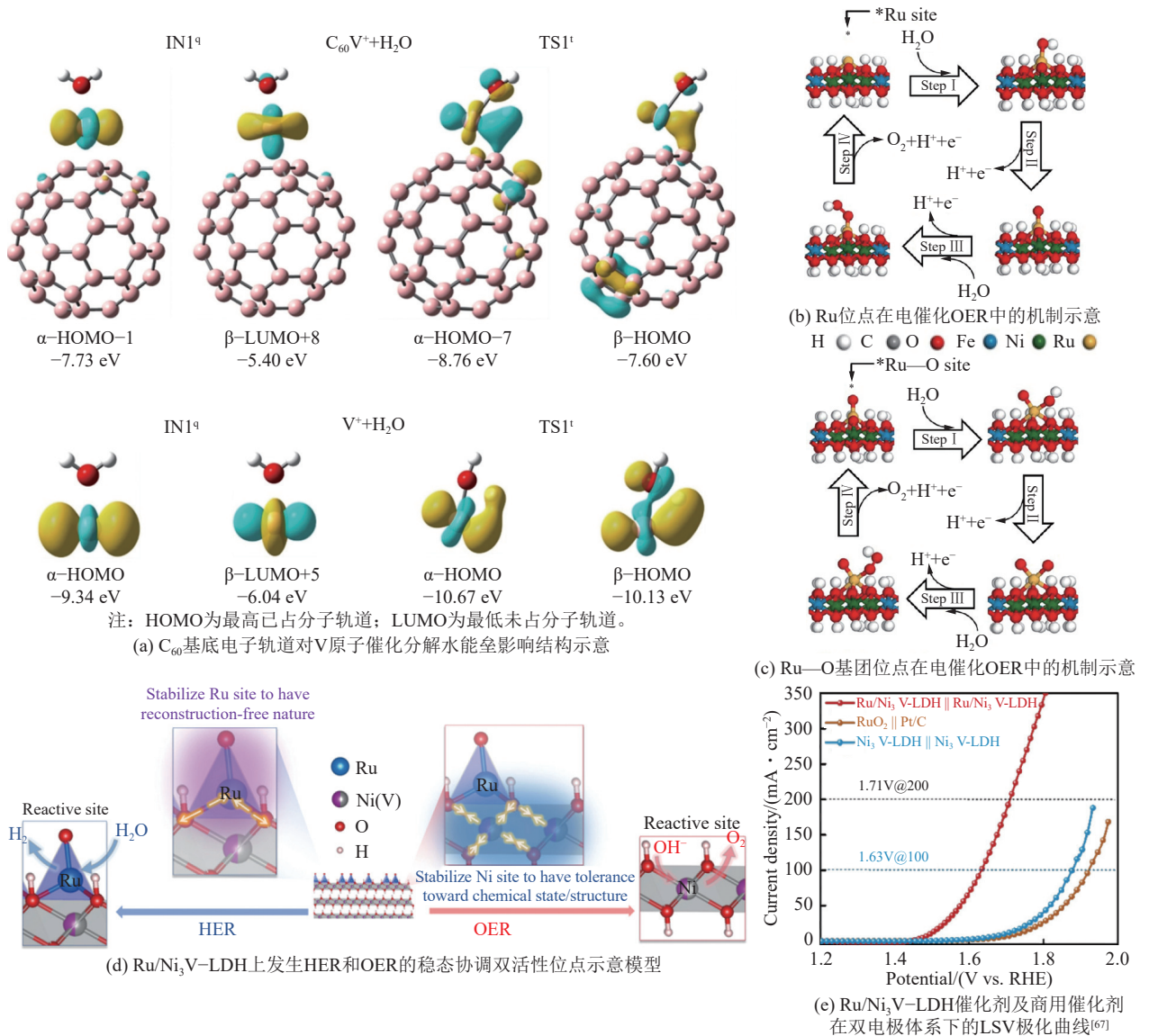


图6 负载单原子的电催化剂设计案例

Fig. 6 Design cases of single-atom electrocatalysts

化反应的需求。此外,结合先进的表征技术和理论计算,深入研究催化剂的构效关系,将为设计更高效、更稳定的电催化剂提供有力支持。

### 2.3 表面形貌设计

在催化 HER 和 OER 过程中,反应涉及液体/气体/固体三相界面。随着高电流密度下的气体生成, $H_2$  和  $O_2$  气泡会大量积聚。这种气泡的聚集会显著阻碍液体质量传递和电子转移,并减少暴露的活性位点数量,进而导致催化活性和稳定性的下降。因此,合理控制电极的水下润湿状态至关重要。在空气中的超亲水表面可以为电极提供易于接触电解质并最大限度暴露活性位点的条件。而在水中的超疏水表面有助于快速释放气体生成过程中形成的气泡,减少气泡在电极表面的停留时间。利用超亲水/超疏水表面来设计电极结构,可以加速反应动力学

并提高催化活性。这种双重特性不仅促进了液体和电子传输,还能显著提升电极的催化性能<sup>[68]</sup>。

可通过硫化钴离子和  $[MoS_4]^{2-}$  之间的硫化物交换反应合成生长于泡沫镍上自支撑的  $CoMoS_x$  催化剂<sup>[69]</sup>。该催化剂作为双功能电催化剂,在 1.89 V 电压下可提供  $500 \text{ mA/cm}^2$  的高电流密度(图 7d),其分层的纳米结构极大促进了电催化活性。超亲水电极表面确保电极与电解质的快速接触,而水下超疏水性质有助于快速释放形成的气泡(图 7a—图 7c),从而加速传质,在高电流密度下表现尤为突出。近些年研究者们针对此类分层亲水/疏水催化剂做出深入探究,例如基于  $CoMnP/Ni_2P$  纳米片的微片阵列,以及“棒-片”结构的  $NiFe$  LDHs 与碳酸钴水合物相结合,还有泡沫 Ni 上的  $NixFeyN@C$  微片阵列<sup>[70]</sup>。通过在室温下对泡沫 Fe 进行刻蚀,成功合成了泡沫

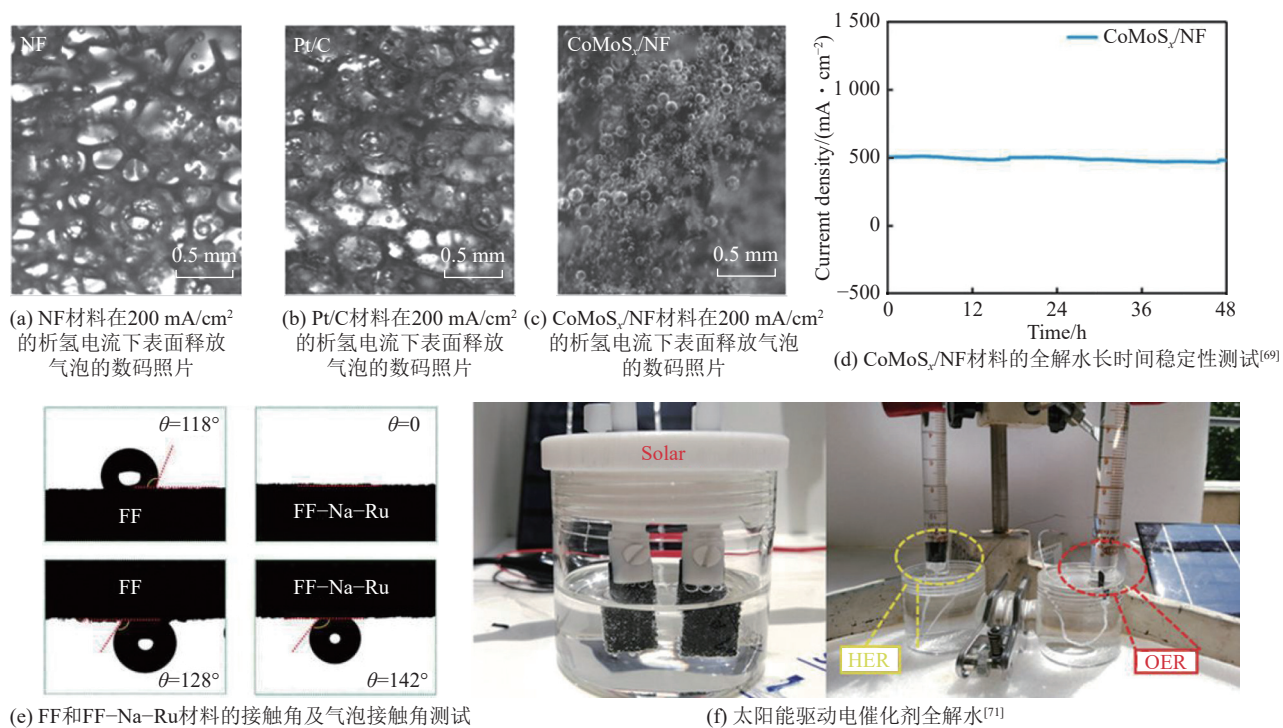


图7 亲疏水性调控的电催化剂设计方案例

Fig. 7 Design cases of electrocatalysts with diverse hydrophilicity properties

Fe 上 RuO<sub>2</sub> 修饰的 FeOOH 纳米片 (FF-Na-Ru)<sup>[71]</sup>。这种催化剂表现出极强的亲水性和厌氧性, 实现了良好的电解质润湿, 并加速了 O<sub>2</sub> 气泡的释放 (图 7e)。RuO<sub>2</sub> 和 FeOOH 之间的强电子相互作用也促进了电催化过程。因此, 在 1 mol/L KOH 中, 该催化剂展示出优异的整体水电解性能 (在 10 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位为 230 mV)。此外, 水电解装置可以通过太阳能、风能和热能驱动 (图 7f)。

各种形态的纳米结构, 如纳米球、纳米棒、纳米管和纳米片, 由于其大表面积、快速质量传递和反应过程中的良好稳定性, 已成为研究重点。通过电沉积法在泡沫镍上合成了不同形态的钴氧化物/磷酸盐-碳纳米复合材料, 包括立方体、八面体、微球和纳米花。随着施加电位的变化, 形态也发生了变化<sup>[72]</sup>。电化学测试结果表明, 球形催化剂在 1 mol/L KOH 中展示出最佳的 OER 和 HER 活性, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, OER 过电势为 293 mV, HER 过电势为 93 mV。通过将少层、弯曲的 MoS<sub>2</sub> 纳米片限制在管状中孔石墨框架内, 可以在长度尺度上跨越 7 个数量级实现对 MoS<sub>2</sub> 的精心结构控制 (图 8a)<sup>[73]</sup>。由此得到的 MoS<sub>2</sub>@C 超级管得益于其从原子尺度到微观尺度的独特结构特征, 具有丰富的边缘位点和 S 空位, 促进了电荷和质量传输, 并实现了快速气泡去除。因此, 这种 MoS<sub>2</sub>@C 超级管表现出卓越的高电流密度析氢活性, 超过了先前报道的 2H-MoS<sub>2</sub> 催化剂, 在 1500 mA/cm<sup>2</sup> 的高电流

密度下仅需 480 mV 的过电位 (图 8b)。使用双壳层夹层限制策略, 通过改变 Ru<sup>3+</sup> 离子的吸附过程, 调节钉 (Ru) 纳米粒子在空心碳纳米中的空间位置 (图 8c), 从而实现可调尺寸和电子结构, 进而增强氢气析出<sup>[74]</sup>。Ru 可以被锚定在双壳层纳米反应器的内层 (Ru-DSC-I) 或外层 (Ru-DSC-E), 由于双壳层的限制效应, Ru 的尺寸从 2.2 nm 减小到 0.9 nm。这种结构有效地优化了电子结构, 从而稳定了活性位点并降低了反应势垒 (图 8d)。根据有限元分析结果, 双壳层结构可以促进中尺度质量扩散。Ru-DSC-I 纳米催化剂表现出更低的过电位, 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下过电位为 73.5 mV。

总而言之, 通过精心设计的电极结构, 如利用超亲水/超疏水表面特性, 以及合成具有各种形态的纳米结构催化剂, 可以显著提升电解水过程中的催化活性和稳定性。这些策略不仅促进了电解质与电极的快速接触, 还加速了气泡的释放, 从而优化了传质过程。

通过电子工程、界面工程及表面和形态工程等策略, 许多无贵金属电催化剂在碱性或中性电解质中展现出比 Pt/C 和 Ir/C 更优异的活性。然而, 在酸性电解质中, 由于电催化剂易氧化和溶解, 活性较难保持。因此, 需要进一步探索更多低成本、高活性和稳定性的新型催化剂, 以推动电解水技术的工业应用。越来越多研究者使用密度泛函理论 (DFT) 计算和原位表征来揭示催化机制, 但关于

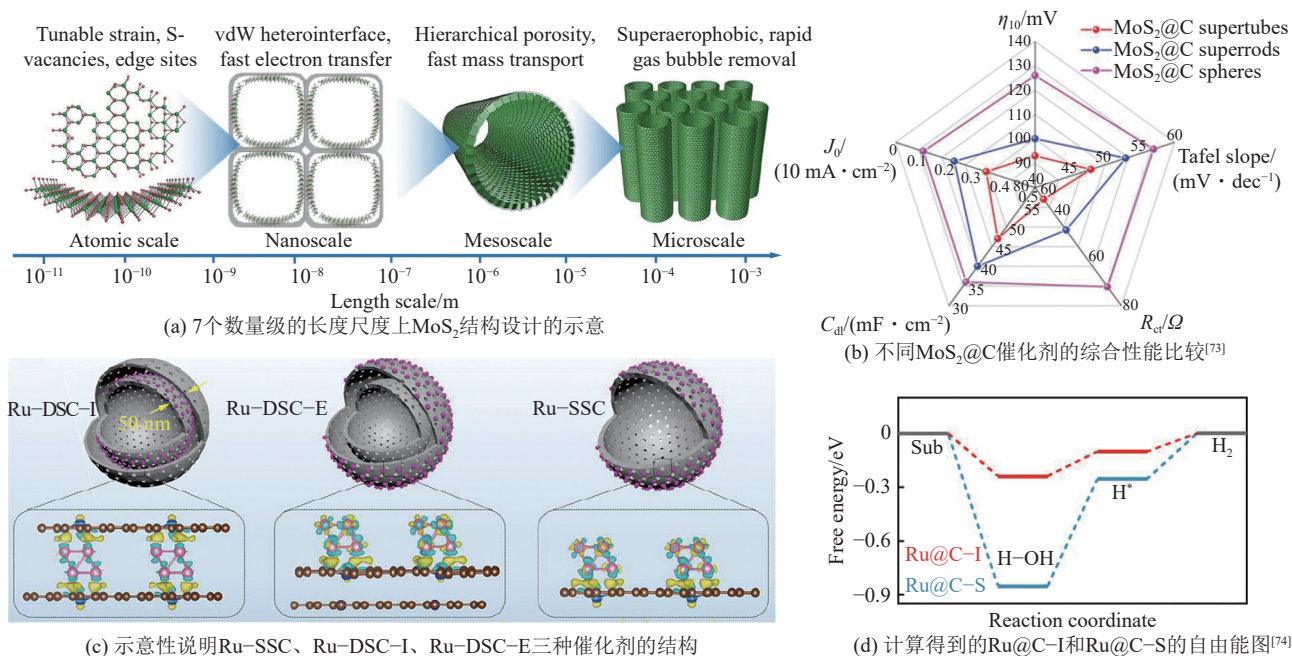


图8 形貌调控的电催化剂设计案例

Fig. 8 Design cases of electrocatalysts with morphology regulation

OER 和 HER 的真实机制仍存在争议，限制了高性能电解水催化剂的设计与发展。此外，将催化剂应用于实际水电解槽的研究对于其商业化至关重要。

综上所述，未来的研究应继续探索新型、低成本、高活性和稳定性的催化剂材料，特别是在酸性环境中表现优异的催化剂。此外，利用先进的计算化学方法，如 DFT 计算和原位表征技术，来深入揭示 OER 和 HER 的催化机制，对于指导高性能催化剂的设计至关重要。这将有助于我们更好地理解催化过程中的关键步骤，从而设计出更高效、更耐用的电解水催化剂。同时，将实验室研究成果转化为实际应用也是推动电解水技术工业化的关键一步。因此，人们还应关注催化剂在实际水电解槽中的性能表现，以及如何通过优化电解槽设计和操作条件来进一步提高能量转换效率。通过这些努力，有望在未来实现电解水技术的广泛应用，为可再生能源的储存和转化做出重要贡献。

### 3 光伏-电解系统的构筑和开发

在追求可持续氢能的道路上，利用太阳能辅助水分解产生 H<sub>2</sub> 的技术是一个快速发展的领域。这种无外加电压的方法需要一个高效光吸收装置来产生激发态电子。由于水分解是非自发的，需要额外的能量（298 K、pH=0 时为 237 kJ/mol 或 1.23 V）<sup>[75]</sup>，光转换材料的光激发电荷对于驱动这一过程在能量和动力学上都至关重要。光伏电池能够将太阳能转化为电能，传送到电解槽为水电解提供驱动力。光

伏-电解系统结合了光伏与水电解槽各自领域的成熟技术，通过导电接触将二者连接集成，显著提高太阳能到氢能的转换效率，并且太阳能电池器件及相关的组成材料无需浸入电解质，不易受到腐蚀<sup>[76]</sup>。作为一个模块化系统，光伏-电解槽器件中的光伏模块将阳光转化为电荷载体，驱动电解槽中的阴极和阳极反应。

太阳能到氢能能量转换效率 ( $\eta_{\text{STH}}$ ) 与器件的结构特性和材料的电催化活性密切相关，是评估无外加电压光伏水电解实际应用潜力的重要指标之一。在光伏驱动的电解槽中生成氢氧的水分解系统中， $\eta_{\text{STH}}$  的定义为

$$\eta_{\text{STH}} = \frac{j_{\text{op}} E_f \eta_{\text{FE}}}{P_s} \quad (10)$$

其中， $j_{\text{op}}$  为电流密度，A/cm<sup>2</sup>； $E_f$  为 HER 和 OER 半反应的标准热力学电势差（298 K 时为 1.23 V），V； $\eta_{\text{FE}}$  为法拉第效率； $P_s$  为太阳光照射功率，W。表 1 总结了文献中 PV-EC 系统的能量转换效率。

除了前述的电解槽结构及催化剂性能外，影响光伏-电解系统整体  $\eta_{\text{STH}}$  的关键在于光伏与电解槽的集成设计及二者的伏安特性曲线耦合。优化光伏和电解元件的集成设计，不仅能简化系统，还能减少能量损失和成本，提高实用性。

#### 3.1 系统配置结构优化

要提高光伏-电解系统的工作效率，可以分别优化这 2 个模块，再将光伏电池与电解槽串联，使 2 个设备在相同的电流和电压下运行。光伏和电解

表 1 PV-EC 系统的光伏、催化剂、电解液、活性面积、 $\eta_{\text{STH}}$  及稳定性总结Table 1 Summary of photovoltaics, catalyst, electrolyte, active area,  $\eta_{\text{STH}}$  and stability in PV-EC systems

光伏	阳极	阴极	电解液	浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	光照面积/cm <sup>2</sup>	$\eta_{\text{STH}}/\%$	稳定运行 时间/h	文献
4j n-Si串联	NiB	NiMoZn	KBi	0.5	6.000	10.00	24.000	[77]
Si基异质结	Ni	Ni	KOH	1.0	5.700	14.20	100.000	[78]
3j n-Si串联	Ni-Co-S	Ni-Co-S	NaOH	1.0	3.000	10.80	48.000	[79]
nnp-2j-nnp	Ni-Mo/Ni	Ni-Mo/Ni	KOH	1.0	0.500	9.80	100.000	[80]
Si:H/a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$	Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.3</sub> V <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.3</sub> V <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	KOH	1.0	9.600	13.30	2.000	[81]
Si基异质结	Ni	Ni	KOH	1.0	38.500	10.00	180.000	[82]
a-Si:H/a-SiGe:H	H-doped TiO <sub>2</sub> (HTO)	H-doped TiO <sub>2</sub> (HTO)	NaOH	1.0	0.283	—	5.000	[83]
InGaP/GaAs/Ge	Pt	Pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	2.000	17.40	35.000	[84]
GaInP/InGaAs/Ge	Ir	Pt	HClO <sub>4</sub>	1.0	18.400	17.10	1.000	[85]
InGaP/GaAs/Ge	RuO <sub>2</sub>	Pt	HClO <sub>4</sub>	1.0	16.000	24.40	0.167	[86]
3j CPV	Pt	Pt	H <sub>2</sub> O	—	60.800	18.78	9.000	[87]
GaInP/GaAs/Ge	NF	NF	NaOH	1.0	20.000	22.40	24.000	[88]
InGaP/GaAs/GaInNAsSb	Ir	Pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	0.316	30.00	48.000	[89]
InGaP/InGaAs/Ge	Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni	Pt	KOH	5.0	0.090	28.00	1.500	[90]
GaAs/InGaP/TiO <sub>2</sub>	NiMo	Ni	KOH	1.0	1.000	10.00	40.000	[91]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	NiFe LDH	NiFe LDH	NaOH	1.0	0.318	12.30	10.000	[92]
(FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	NiFe LDH	CoP	KOH	1.0	0.320	12.70	16.000	[93]
MAPbI <sub>3</sub>	Ru(O)Pol@CNTs	Pt	磷酸缓冲液	—	0.180	21.20	15.000	[94]
MAPb(I <sub>0.85</sub> Br <sub>0.15</sub> ) <sub>3</sub>	NiFe	NiMo	NaOH	1.0	0.188	17.52	3.000	[95]
Cs <sub>0.19</sub> FA <sub>0.81</sub> Pb(Br <sub>0.13</sub> I <sub>0.87</sub> ) <sub>3</sub>	NiFe LDH	CC/TiC/Pt	KOH	1.0	1.420	18.70	2.000	[96]
PSCs	NiCoFe-TDC-AC	NiMo <sub>4</sub> /MnO <sub>3-x</sub>	KOH	1.0	0.500	21.32	8.000	[97]
Rb <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.095</sub> MA <sub>0.1425</sub> FA <sub>0.7125</sub> PbI <sub>2</sub> Br	NiFe	NiMo	KOH	1.0	1.000	20.00	5.000	[98]
K <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> (FA <sub>0.79</sub> MA <sub>0.21</sub> ) <sub>0.90</sub> Pb(I <sub>0.79</sub> Br <sub>0.21</sub> )	RuO <sub>2</sub>	Pt	H <sub>2</sub> O	—	1.000	21.00	72.000	[99]

注: “—”表示参考文献中未提及。

模块的电流-电压 (J-V) 曲线的交点确定了系统的操作电流和电压状态<sup>[100]</sup>。

多结硅薄膜太阳能电池因其高开路电压和良好的光谱利用率, 广泛应用于光伏驱动的 H<sub>2</sub> 生产。异质结硅太阳能电池能够直接用于水电解 (图 9a、图 9b)<sup>[81]</sup>。3 个串联的 SHJ 太阳能电池于双功能电解水催化剂集成在一起, 组成光伏-电解槽设备, 可达到 13.3% 的  $\eta_{\text{STH}}$ , 并在 2 h 内稳定运行。该研究表明, 光伏组件在运行中温度会升高, 可以通过将光伏部分浸入电解液中降温来有效解决该问题。同样, 基于 III-V 半导体的太阳能电池, 包括 InGaP、GaAs 等 (图 9c), 也广泛应用于光伏驱动水分解系统, 通常在聚光下运行以增强  $\eta_{\text{STH}}$ <sup>[88-89]</sup>。随着新型薄膜电池的发展, 钙钛矿太阳能电池

(PSCs) 也被引入了光伏驱动电解水系统<sup>[92]</sup>, 结构装置基于两列 PSCs 并排放置在电解槽外部 (图 9d), 并通过电线连接到电解槽的阴阳极板。串联的 2 个单结 PSCs 可以提供 2 V 的开路电压, 达到 15.7% 的光电转换效率, 从而使系统的  $\eta_{\text{STH}}$  达到 12.3% (图 9e)。近期, 在光伏驱动电催化 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原制氨领域, 报道了一种调节系统操作电位以控制其对产物选择性的影响, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原产生的氨产量从 96 mg/L 提高到 360 mg/L, 实现了 4 倍的增长。在 PV-EC 系统中施加外部电阻调节, 控制电解工作电位优化系统稳定性, 对于光伏电解水领域同样具有参考意义<sup>[101]</sup>。

这些研究表明, 光伏和电解槽模块可以进行独立优化, 从而避免了直流转换器所带来的能量损

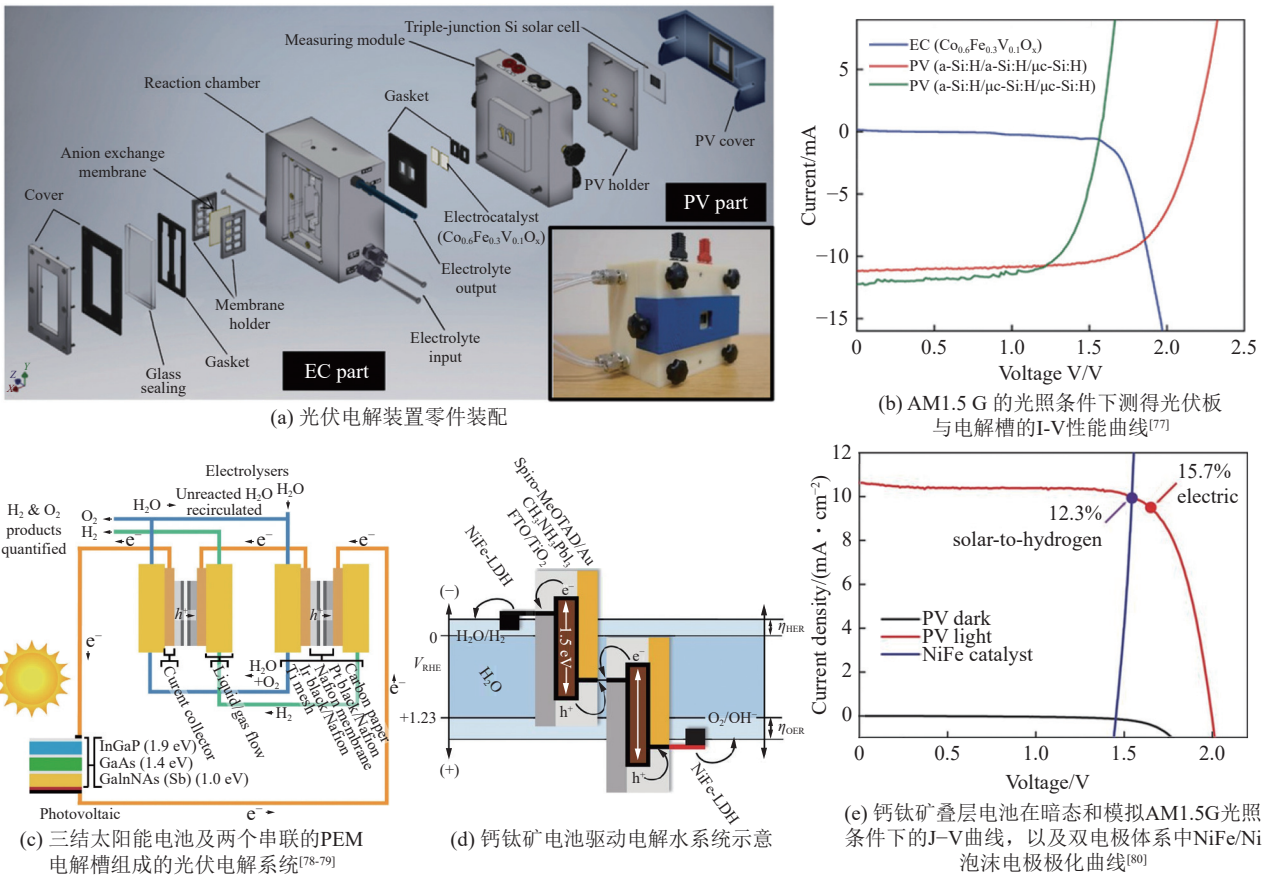


图9 PV-EC系统配置结构优化案例

Fig. 9 Optimization cases of PV-EC system configuration

失, 并达到较高的光氢转化效率。然而, 这些高性能设备通常面临成本效益不足的问题, 限制了它们的大规模应用。对当前研究的总结表明, 光伏-电解系统具有较高的复杂性, 从而导致维护成本和时间成本的增加。在实现基于光伏的  $H_2$  生产技术的实际应用方面, 创建高效、经济实惠的光伏模块和电催化剂仍然面临着重大挑战。

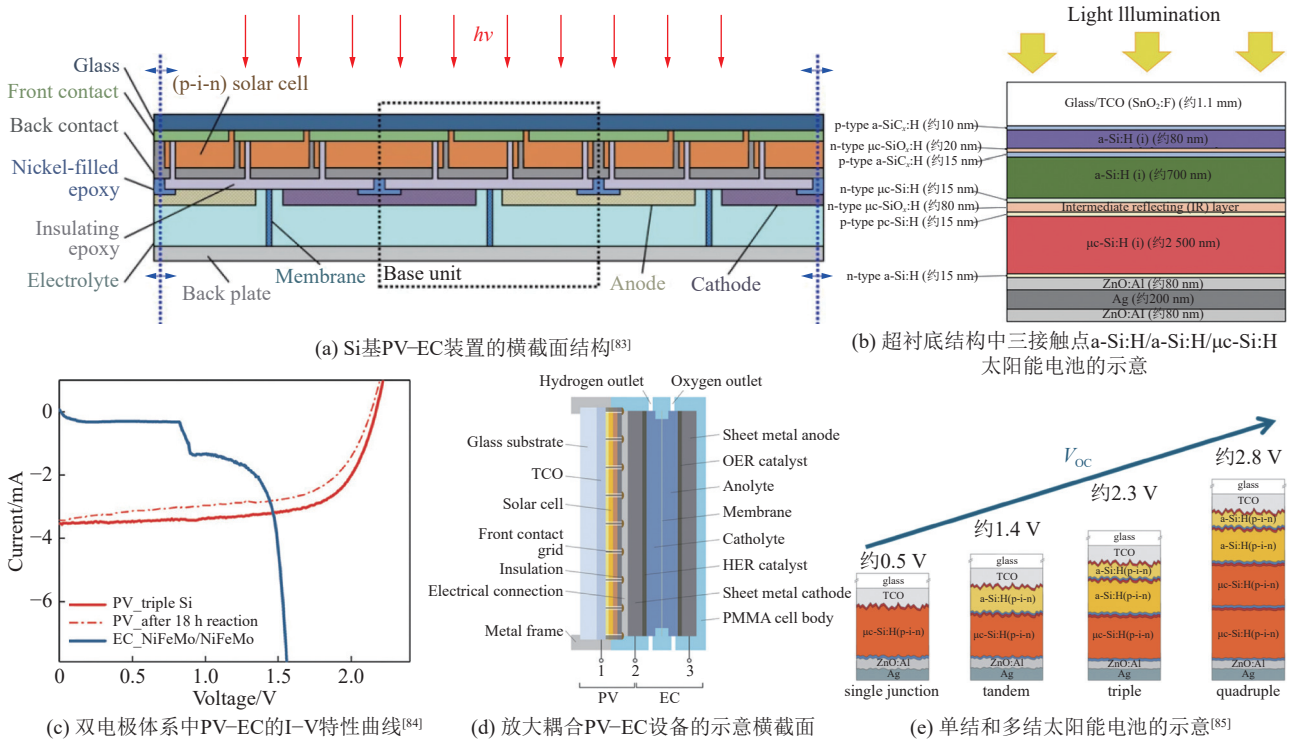
### 3.2 系统规模放大

实验室条件下光伏驱动水电解系统的制氢效率在过去的研究中持续稳步提升。然而, 要将这些系统转化为可规模化且经济可行的实际应用, 必须应对其在经济性和实际部署方面的挑战。这要求研究者们从多方面进行综合考量, 力求将实验室的研究成果有效地拓展并应用于更广阔的领域。本节旨在探讨将实验室研究成果转化为实际应用的进展, 并评估技术发展向实际应用迈进的潜力。

在大面积 PV-EC 的研究中, TURAN 等<sup>[102]</sup> 于 2016 年首次报道了 Si 基 PV-EC 集成器件的放大装置, 该装置由  $64\text{ cm}^2$  区域内的 13 个基本单元组成 (图 10a)。该多功能催化剂被置于 PV 模块的照明表面, 实现了 3.9% 的  $\eta_{\text{STH}}$ 。通过在 3 h 内监测水分解过程, 各个装置之间单位面积的气体产率展现出

优异的稳定性, 验证了扩展装置构建的成功。LEE 等<sup>[103]</sup> 设计了基于 a-Si:H/a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  的三结太阳能电池接触点 (图 10b), 用于  $64\text{ cm}^2$  的可扩展集成装置。在使用电沉积的催化剂后, 放大装置的  $\eta_{\text{STH}}$  达到了 4.67%, 略低于较小的  $0.5\text{ cm}^2$  装置的 7.72%, 凸显了在较大面积中改进稳定性的迫切需要 (图 10c)。FINGER 等<sup>[104]</sup> 制备了一系列太阳能电池并与电解槽耦合 (图 10d), 涵盖了从单结  $\mu\text{c-Si:H}$  太阳能电池到 a-Si:H/a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$  多结串联的太阳能电池, 其  $V_{\text{oc}}$  为  $0.5 \sim 2.8\text{ V}$  (图 10e)。基于  $64\text{ cm}^2$  的三结 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  太阳能电池与 PV-EC 系统中的电解槽的最佳性能, 能够在阳光下运行, 其  $\eta_{\text{STH}}$  达到 5.1%。

通过优化器件的接触连接, 将设备升级至  $64\text{ cm}^2$ , 可以最小化在使用大面积电池时的电流损失, 从而降低应用设备中的转换能耗。KEMPPAINEN 等<sup>[105]</sup> 构建了一个由硅异质结太阳能电池驱动的 PV-EC, 太阳能收集面积为  $294\text{ cm}^2$ ,  $\eta_{\text{STH}}$  为 6.5%, 在自然光和模拟阳光下运行了 75 h。CALNAN 等<sup>[106]</sup> 通过室外测试验证了 1 个面积为  $2600\text{ cm}^2$  的放大原型, 实现了 10% 的  $\eta_{\text{STH}}$ 。在德国朱利希的 FZJ 室外测试场地建造了 1 个演示器件, 由 8 个 CIGS 和



(a) Si基PV-EC装置的横截面结构<sup>[83]</sup>

(b) 超衬底结构中三接触点a-Si:H/a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H太阳能电池的示意

(c) 双电极体系中PV-EC的I-V特性曲线<sup>[84]</sup>

(d) 放大耦合PV-EC设备的示意横截面

(e) 单结和多结太阳能电池的示意<sup>[85]</sup>

图 10 PV-EC 系统规模放大案例

Fig. 10 Cases of dimensional scaling-up of PV-EC systems

3 个 a-Si/c-Si 光伏与 PEM 电解槽串联组成，太阳光照面积为 10 m<sup>2</sup>，实现平均  $\eta_{STH}$  达 10%，并保持了超过 9 个月的稳定性。尽管已经取得了这些显著的进展，但大多数研究测试中的电流密度在 10 mA 左右，这一现状凸显了实验室研究与实际应用需求之间存在的明显差距<sup>[107]</sup>。将大面积的瓦形硅光伏模块（6 个有效面积为 154 cm<sup>2</sup> 的硅异质结电池）与成本效益高的 AEM 电解槽相结合，在高达 57.81 mA/cm<sup>2</sup> 的高电流密度下运行了超过 20 h，实现了平均  $\eta_{STH}$  为 10%，并且在光伏和电解槽方面没有性能损失<sup>[82]</sup>。

在规模化生产中，设备的扩大往往无法维持其在小规模实验室中的高效率水平。这一现象的根源在于放大过程中特有的诸多因素。实验室规模设备中，小间距电极有助于最小化欧姆损耗，并避免反应物中产生明显的电势梯度。然而，在大规模室外应用中，如天气变化等因素会对 PV-EC 系统的性能产生重大影响。随着小规模设备工艺制备的成熟，为了实现室外 PV-EC 系统的大规模化，迫切需要开发制造大面积光伏器件的方法，并优化集成系统以减少能耗，选择成本效益高的离子交换膜，以及合成高效低成本的电极材料。此外，光伏板可设计成跟踪太阳位置，以最大化朝向最强光线的方向，并与其他能源连接以实现混合驱动，从而在零碳能源体系中探索更多可能性。综合考虑上述因素的影响，从小规模到大规模光伏器件的放大过程中效率

损失不可避免，未来的研究应着重于大规模器件的设计和产出，致力于实现实际生产中的规模化扩大目标。

#### 4 总结与展望

笔者总结了光伏电解 PV-EC 系统的最新进展，并强调通过合理设计水分解电催化剂和开发新型电解槽设备来提升系统性能。尽管在光伏电解制氢方面取得了显著成就，这一快速发展的领域仍面临诸多挑战。因此，笔者提出了针对未来光伏电解水系统发展的研究方向。

首先，水电解装置可分为低温电解装置（包括 AEM、PEM 和 ALK）和高温电解装置（主要是 SOEC）。低温电解装置无需外部加热，仅依赖于电能输入。而对于 SOEC 类型的电解装置，需要外加热源将水转化为蒸汽。其中，PEM 电解装置由于其启动时间短，且能够在大范围负荷变化下工作，适用于绿氢生产系统。其次，在 PV-EC 系统中，电催化剂和光伏器件的性能至关重要。作为水电解系统的核心，电解水电催化剂需要经过精心设计，以实现高效的催化性能和良好的稳定性。本文重点探讨了以下几种关键方法，包括电子结构工程、界面工程和表面工程。理解材料的电子结构、界面异质结构、表面形貌结构与性能之间的构效关系对于开发具有显著催化活性的材料至关重要。目前，对于水分解

的反应机制尚无统一的认识,因此亟需开发先进技术,例如原位光谱方法和电化学动态分析以及理论模型模拟,以深入揭示分子层面的基本反应机制。最后,本文总结了光伏与水电解槽的集成方式、结构优化以及规模扩大。PV-EC系统应分别对光伏模块和电解槽进行优化研究,通过合理耦合实现二者伏安特性曲线的匹配,以减少能量损耗。最后,在系统规模放大过程中,效率降低是一个不可避免的问题,因此未来的研究应重点关注大光照面积的光伏-EC系统。凭借持续不断的技术革新与有力的政策支持,光伏电解水技术有望在全球能源结构中发挥更为重要的作用,进而有力推动绿色能源体系的全面构建与发展。

综上所述,本文回顾了光伏电解制氢技术在电解槽、电催化剂和光伏电解槽耦合方面的研究进展,同时也讨论了该技术所面临的挑战与未来机遇。

## 参考文献 (References):

- [1] SUPERCHI F, PAPI F, MANNELLI A, et al. Development of a reliable simulation framework for techno-economic analyses on green hydrogen production from wind farms using alkaline electrolyzers[J]. *Renewable Energy*, 2023, 207: 731–742.
- [2] ISHAQ H, DINCER I, CRAWFORD C. A review on hydrogen production and utilization: challenges and opportunities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(62): 26238–26264.
- [3] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: an overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847–3869.
- [4] KIM S H, KUMAR G, CHEN W H, et al. Renewable hydrogen production from biomass and wastes (ReBioH2-2020)[J]. *Biore-source Technology*, 2021, 331: 125024.
- [5] RANJEKAR A M, YADAV G D. Steam reforming of methanol for hydrogen production: a critical analysis of catalysis, processes, and scope[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(1): 89–113.
- [6] EMEKSIZ C, TAN M. An innovative adaptive hybrid prediction model based on deep learning methods (CEEMDAN-GRU) for green hydrogen production, in case study: Turkey[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 1266–1279.
- [7] TONG W M, FORSTER M, DIONIGI F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water[J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 367–377.
- [8] LI Y, WEI X F, CHEN L S, et al. Electrocatalytic hydrogen production trilogy[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(36): 19550–19571.
- [9] TEE S Y, WIN K Y, TEO W S, et al. Recent progress in energy-driven water splitting[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(5): 1600337.
- [10] LI X, ZHAO LL, YU J Y, et al. Water splitting: from electrode to green energy system[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 131.
- [11] BALZANI V, PACCHIONI G, PRATO M, et al. Solar-driven chemistry: towards new catalytic solutions for a sustainable world[J]. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali*, 2019, 30(3): 443–452.
- [12] DING H P, WU W, JIANG C, et al. Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1907.
- [13] SHIVAKUMAR S, LIM H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 13793–13813.
- [14] MAJJI M, ABZAL S, JACOB N, et al. Efficient photocatalytic green hydrogen production using crystalline elemental Boron nanostructures under visible light[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 56: 338–347.
- [15] ARAT H T, BALTACIOGLU M K, TANÇ B, et al. A perspective on hydrogen energy research, development and innovation activities in Turkey[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(2): 588–593.
- [16] SHARMA R, SHARDA H, DUTTA A, et al. Optimizing green hydrogen production: Leveraging load profile simulation and renewable energy integration[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(96): 38015–38026.
- [17] PELLEGRINO A, CAMPISI G, PROIETTO F, et al. Green hydrogen production via reverse electrodialysis and assisted reverse electrodialysis electrolyser: experimental analysis and preliminary economic assessment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 76: 1–15.
- [18] VIOLE I, VALENZUELA-VENEGAS G, ZEYRINGER M, et al. A renewable power system for an off-grid sustainable telescope fueled by solar power, batteries and green hydrogen[J]. *Energy*, 2023, 282: 128570.
- [19] LEE H I, MEHDI M, KIM S K, et al. Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118541.
- [20] PIEROZYNSKI B, MIKOLAJCZYK T, WOJCIECHOWSKI B, et al. An innovative 500 W alkaline water electrolyser system for the production of ultra-pure hydrogen and oxygen gases[J]. *Energies*, 2021, 14(3): 526.
- [21] BRAUNS J, TUREK T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: a review[J]. *Processes*, 2020, 8(2): 248.
- [22] LEE J W, LEE J H, LEE C, et al. Cellulose nanocrystals-blended zirconia/polysulfone composite separator for alkaline electrolyzer at low electrolyte contents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131149.
- [23] RAJESHWAR K, MCCONNELL R, LICHT S. Solar hydrogen generation[M]. New York, NY: Springer New York, 2008.
- [24] SUTTON A. Nafion: properties, structure and applications[J]. 2016. [2024-10-05]. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282271213989120>.
- [25] HUANG H W, KIM H, LEE A, et al. Structure engineering defective and mass transfer-enhanced RuO<sub>2</sub> nanosheets for proton

- exchange membrane water electrolyzer[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106276.
- [26] MA Z W, WITTEMAN L, WRUBEL J A, et al. A comprehensive modeling method for proton exchange membrane electrolyzer development[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(34): 17627–17643.
- [27] SANKIR M, DEMIRCI SANKIR N. Hydrogen production technologies[M].
- [28] CHEN Y H, LIU C F, XU J C, et al. Key components and design strategy for a proton exchange membrane water electrolyzer[J]. *Small Structures*, 2023, 4(6): 2200130.
- [29] IOANNIDOU E, NEOFYTIDIS C, SYGELLOU L, et al. Au-doped Ni/GDC as an improved cathode electrocatalyst for H<sub>2</sub>O electrolysis in SOECs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 253–264.
- [30] ANANYEV M V, POROTNIKOVA N M, EREMIN V A, et al. Interaction of O<sub>2</sub> with LSM–YSZ composite materials and oxygen spillover effect[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(7): 4247–4262.
- [31] RAJENDRAN S, THANGAVEL N K, DING H P, et al. Tri-doped BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> as a chemically stable electrolyte with high proton-conductivity for intermediate temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(34): 38275–38284.
- [32] WILLINGER E, MASSUÉ C, SCHLÖGL R, et al. Identifying key structural features of IrO<sub>x</sub> water splitting catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 12093–12101.
- [33] XU W J, CHANG J F, CHENG Y G, et al. A multi-step induced strategy to fabricate core-shell Pt–Ni alloy as symmetric electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Nano Research*, 2022, 15(2): 965–971.
- [34] LI L G, WANG P T, SHAO Q, et al. Metallic nanostructures with low dimensionality for electrochemical water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(10): 3072–3106.
- [35] XIAO X, YANG L J, SUN W P, et al. Electrocatalytic water splitting: from harsh and mild conditions to natural seawater[J]. *Small*, 2022, 18(11): e2105830.
- [36] ZAHNAN Z N, MOHAMED E A, TSUBONOUCHI Y, et al. Electrocatalytic water splitting with unprecedentedly low overpotentials by nickel sulfide nanowires stuffed into carbon nitride scabbards[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(10): 5358–5365.
- [37] GAO DD, LIU R J, BISKUPEK J, et al. Modular design of noble-metal-free mixed metal oxide electrocatalysts for complete water splitting[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(14): 4644–4648.
- [38] ZHANG H J, MAIJENBURG A W, LI X P, et al. Bifunctional heterostructured transition metal phosphides for efficient electrochemical water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(34): 2003261.
- [39] SHIT S, BOLAR S, MURMU N C, et al. Tailoring the bifunctional electrocatalytic activity of electrodeposited molybdenum sulfide/iron oxide heterostructure to achieve excellent overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129333.
- [40] YUAN SS, XIA M S, LIU Z P, et al. Dual synergistic effects between Co and Mo<sub>2</sub>C in Co/Mo<sub>2</sub>C heterostructure for electrocatalytic overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132697.
- [41] DU X C, HUANG J W, ZHANG JJ, et al. Modulating electronic structures of inorganic nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(14): 4484–4502.
- [42] REN J T, YAO Y L, YUAN Z Y. Fabrication strategies of porous precious-metal-free bifunctional electrocatalysts for overall water splitting: recent advances[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(5): 620–643.
- [43] XIONG Q Z, WANG Y, LIU P F, et al. Cobalt covalent doping in MoS<sub>2</sub> to induce bifunctionality of overall water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1801450.
- [44] XIAO K, WANG Y F, WU P Y, et al. Activating lattice oxygen in spinel ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> through filling oxygen vacancies with fluorine for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2023, 62(24): e202301408.
- [45] LIU H J, HE Q, JIANG H L, et al. Electronic structure reconfiguration toward pyrite NiS<sub>2</sub> via engineered heteroatom defect boosting overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11574–11583.
- [46] YIN Y, HAN J C, ZHANG Y M, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(25): 7965–7972.
- [47] HE DD, HE G H, JIANG H Q, et al. Enhanced durability and activity of the perovskite electrocatalyst Pr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3–δ</sub> by Ca doping for the oxygen evolution reaction at room temperature[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(37): 5132–5135.
- [48] LIU X J, XI W, LI C, et al. Nanoporous Zn-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sheets with single-unit-cell-wide lateral surfaces for efficient oxygen evolution and water splitting[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 371–377.
- [49] ZHAO H, YUAN Z Y. Progress and perspectives for solar-driven water electrolysis to produce green hydrogen[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16): 2300254.
- [50] WANG J, LIAO T, WEI ZZ, et al. Heteroatom-doping of non-noble metal-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution: an electronic structure tuning strategy[J]. *Small Methods*, 2021, 5(4): e2000988.
- [51] SHAN J Q, LING T, DAVEY K, et al. Transition-metal-doped RuRf bifunctional nanocrystals for overall water splitting in acidic environments[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(17): e1900510.
- [52] LEI Z W, WANG T Y, ZHAO B T, et al. Recent progress in electrocatalysts for acidic water oxidation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(23): 2000478.
- [53] CHEN X, QIU Z J, XING H L, et al. Sulfur-doping/leaching induced structural transformation toward boosting electrocat-



- alytic water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121030.
- [54] ZHANG B, YANG F, LIU X D, et al. Phosphorus doped nickel-molybdenum aerogel for efficient overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120494.
- [55] XIAO Z H, WANG Y, HUANG Y C, et al. Filling the oxygen vacancies in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2563–2569.
- [56] LIU B, WANG Y, PENG H Q, et al. Iron vacancies induced bifunctionality in ultrathin ferroxhyte nanosheets for overall water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2018: e1803144.
- [57] LV X D, WAN S T, MOU T Y, et al. Atomic-level surface engineering of nickel phosphide nanoarrays for efficient electrocatalytic water splitting at large current density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(4): 2205161.
- [58] ZHANG J, ZHANG Q Y, FENG X L. Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): e1808167.
- [59] REN J T, WANG Y S, SONG Y J, et al. Interface engineering of in-situ formed nickel hydr(oxy)oxides on nickel nitrides to boost alkaline hydrogen electrocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121279.
- [60] LI X P, WANG Y, WANG J J, et al. Sequential electrodeposition of bifunctional catalytically active structures in  $\text{MoO}_3/\text{Ni-NiO}$  composite electrocatalysts for selective hydrogen and oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(39): e2003414.
- [61] ZHANG J W, LV X W, REN T Z, et al. Engineering heterostructured  $\text{Ni}@\text{Ni}(\text{OH})_2$  core-shell nanomaterials for synergistically enhanced water electrolysis[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(5): 1024–1032.
- [62] LIU S Q, WEN H R, YING-GUO, et al. Amorphous  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  encounter with crystalline  $\text{CuS}$  in hollow spheres: a mesoporous nano-shelled heterostructure for hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 7–14.
- [63] XING Y C, LIU S L, LIU Y, et al. Construction of nickel phosphide/iron oxyhydroxide heterostructure nanoparticles for oxygen evolution[J]. *Nano Energy*, 2024, 123: 109402.
- [64] JANG G Y, KIM S, CHOI J, et al. Bulk-heterojunction electrocatalysts in confined geometry boosting stable, acid/alkaline-universal water electrolysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2303924.
- [65] HOU G L, YANG T, LI M Y, et al. Water splitting by  $\text{C}_{60}$ -supported vanadium single atoms[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(52): 27095–27101.
- [66] ZHAI P L, XIA M Y, WU Y Z, et al. Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4587.
- [67] SUN H, TUNG C W, QIU Y, et al. Atomic metal-support interaction enables reconstruction-free dual-site electrocatalyst[J]. *JAmChemSoc*, 2022, 144(3): 1174–1186.
- [68] HU Q, LI G M, LIU X F, et al. Superhydrophilic phytic-acid-doped conductive hydrogels as metal-free and binder-free electrocatalysts for efficient water oxidation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(13): 4318–4322.
- [69] SHAN X Y, LIU J, MU H R, et al. An engineered superhydrophilic/superaerophobic electrocatalyst composed of the supported  $\text{CoMoS}$  xchalcogel for overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(4): 1676–1682.
- [70] CAO S, HUANG H J, SHI K, et al. Engineering superhydrophilic/superaerophobic hierarchical structures of  $\text{Co-CH@NiFe-LDH/NF}$  to boost the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130123.
- [71] WU Z X, ZHAO Y, WU H B, et al. Corrosion engineering on iron foam toward efficiently electrocatalytic overall water splitting powered by sustainable energy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(17): 2010437.
- [72] XU S S, LV X W, ZHAO Y M, et al. Engineering morphologies of cobalt oxide/phosphate-carbon nanohybrids for high-efficiency electrochemical water oxidation and reduction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52: 139–146.
- [73] HAN W Q, NING J, LONG Y, et al. Unlocking the ultrahigh-current-density hydrogen evolution on  $2\text{H-MoS}_2$  via simultaneous structural control across seven orders of magnitude[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16): 2300145.
- [74] LIU X Y, GONG L H, WANG L W, et al. Enabling ultrafine Ru nanoparticles with tunable electronic structures via a double-shell hollow interlayer confinement strategy toward enhanced hydrogen evolution reaction performance[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(2): 592–600.
- [75] LEWIS N. Light work with water[J]. *Nature*, 2001, 414: 589–590.
- [76] Lee M, Haas S, Smirnov V, et al. Scalable photovoltaic-electrochemical cells for hydrogen production from water -recent advances[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(24): e202200838.
- [77] COX C R, LEE J Z, NOCERA D G, et al. Ten-percent solar-to-fuel conversion with nonprecious materials[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(39): 14057–14061.
- [78] SCHÜTTAUF J W, MODESTINO M A, CHINELLO E, et al. Solar-to-hydrogen production at 14.2% efficiency with silicon photovoltaics and earth-abundant electrocatalysts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(10): F1177–F1181.
- [79] ZHOU XX, ZHOU J, HUANG G P, et al. A bifunctional and stable  $\text{Ni-Co-S/Ni-Co-P}$  bistratal electrocatalyst for 10.8%-efficient overall solar water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41): 20297–20303.
- [80] FAN R L, CHENG S B, HUANG G P, et al. Unassisted solar water splitting with 9.8% efficiency and over 100 h stability based on Si solar cells and photoelectrodes catalyzed by bifunctional  $\text{Ni-Mo/Ni}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2200–2209.
- [81] MINOHL, DING X Y, SWARNENDUB, et al. Bifunctional  $\text{CoFeVOx}$  catalyst for solar water splitting by using multijunction and heterojunction silicon solar cells[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(12): 2000592.

- [82] PLANKENSTEINER N, AGOSTI A, GOVAERTS J, et al. Photo-voltaic-electrolyzersystem operated at  $>50 \text{ mA cm}^{-2}$  by combining large-area shingled silicon photovoltaic module with high surface area nickel electrodes for low-cost green  $\text{H}_2$  generation[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(7): 2201095.
- [83] LIANG J H, TAN H R, LIU M, et al. A thin-film silicon based photocathode with a hydrogen doped  $\text{TiO}_2$  protection layer for solar hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16841–16848.
- [84] HUANG C W, LIAO C H, WU C H, et al. Photocatalytic water splitting to produce hydrogen using multi-junction solar cell with different deposited thin films[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 107: 322–328.
- [85] FUJII K, NAKAMURA S, SUGIYAMA M, et al. Characteristics of hydrogen generation from water splitting by polymer electrolyte electrochemical cell directly connected with concentrated photovoltaic cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14424–14432.
- [86] NAKAMURA A, OTA Y, KOIKE K, et al. A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells[J]. *Applied Physics Express*, 2015, 8(10): 107101.
- [87] OTA Y, YAMASHITA D, NAKAO H, et al. Highly efficient 470 W solar-to-hydrogen conversion system based on concentrator photovoltaic modules with dynamic control of operating point[J]. *Applied Physics Express*, 2018, 11(7): 077101.
- [88] BONKE S A, WIECHEN M, MACFARLANE D R, et al. Renewable fuels from concentrated solar power: towards practical artificial photosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2791–2796.
- [89] JIA J Y, SEITZ L C, BENCK J D, et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13237.
- [90] KHAN M A, AL-SHANKITI I, ZIANI A, et al. Demonstration of green hydrogen production using solar energy at 28% efficiency and evaluation of its economic viability[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(4): 1085–1094.
- [91] VERLAGE E, HU S, LIU R, et al. A monolithically integrated, intrinsically safe, 10% efficient, solar-driven water-splitting system based on active, stable earth-abundant electrocatalysts in conjunction with tandem III–V light absorbers protected by amorphous  $\text{TiO}_2$  films[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11): 3166–3172.
- [92] LUO J S, IM J H, MAYER M T, et al. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts[J]. *Science*, 2014, 345(6204): 1593–1596.
- [93] LUO J S, VERMAAS D A, BI D Q, et al. Bipolar membrane-assisted solar water splitting in optimal pH[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(13): 1600100.
- [94] SHI Y Y, HSIEH T, HOQUE M A, et al. Efficient solar-to-hydrogen conversion efficiency at pH 7 based on a PV-EC cell with an oligomeric molecular anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 55856–55864.
- [95] PARK H, PARK I J, LEE M G, et al. Water splitting exceeding 17% solar-to-hydrogen conversion efficiency using solution-processed Ni-based electrocatalysts and perovskite/Si tandem solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 33835–33843.
- [96] GAO J, SAHLI F, LIU C J, et al. Solar water splitting with perovskite/silicon tandem cell and TiC-supported Pt nanocluster electrocatalyst[J]. *Joule*, 2019, 3(12): 2930–2941.
- [97] PAN S J, LI R J, ZHANG Q X, et al. An over 20% solar-to-hydrogen efficiency system comprising a self-reconstructed NiCoFe-based hydroxide nanosheet electrocatalyst and monolithic perovskite/silicon tandem solar cell[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(24): 14085–14092.
- [98] WANG Y, SHARMA A, DUONG T, et al. Direct solar hydrogen generation at 20% efficiency using low-cost materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(34): 2101053.
- [99] DATTA K, BRANCO B, ZHAO Y F, et al. Efficient continuous light-driven electrochemical water splitting enabled by monolithic perovskite-silicon tandem photovoltaics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(2): 2201131.
- [100] KIM J H, HANSORA D, SHARMA P, et al. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 1908–1971.
- [101] GNANASEKAR P, PERAMAIAH K, ZHANG H F, et al. Solar-powered gram-scale ammonia production from nitrate[J]. *Small*, 2024, 20(43): e2404249.
- [102] TURAN B, BECKER J P, URBAIN F, et al. Upscaling of integrated photoelectrochemical water-splitting devices to large areas[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12681.
- [103] LEE M, TURAN B, BECKER J P, et al. A bias-free, stand-alone, and scalable photovoltaic-electrochemical device for solar hydrogen production[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 4(8): 2000070.
- [104] FINGER F, WELTER K, URBAIN F, et al. Photoelectrochemical water splitting using adapted silicon based multi-junction solar cell structures: development of solar cells and catalysts, upscaling of combined photovoltaic-electrochemical devices and performance stability[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 2020, 234(6): 1055–1095.
- [105] KEMPPAINEN E, ASCHBRENNER S, BAO F X, et al. Effect of the ambient conditions on the operation of a large-area integrated photovoltaic-electrolyser[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4831–4847.
- [106] CALNAN S, BAGACKI R, BAO F X, et al. Development of various photovoltaic-driven water electrolysis technologies for green solar hydrogen generation[J]. *Solar RRL*, 2022, 6(5): 2100479.
- [107] LI J, WANG Y C, ZHOU T, et al. Nanoparticle superlattices as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(45): 14305–14312.