

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20251375

光电化学水分解制氢研究进展:从光电极设计到规模化探索

宁艳馨, 曲修杰, 曾雯娅, 程道建, 潘金波

(北京化工大学化学工程学院, 有机无机复合材料全国重点实验室, 氢能材料智能设计与制造北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 光电化学水分解制氢技术是极具前景的太阳能转化与储存策略。光电极材料的设计、制备及规模化探索受到了广泛关注, 并且取得了巨大进展。针对光电极存在的缺陷(包括载流子分离效率低、表面反应迟缓、长期稳定性差、水吸附与氧脱附能力不足等), 研究者开展了光电极结构化设计, 缺陷调控, 异质结构建等研究。光电极的规模化制备存在挑战, 研究者采用原位燃烧、喷雾解热、连续离子层吸附反应法等新技术, 可控制备了平米级的光电极, 并设计了光伏-光电催化装置。深入探讨了当前光电化学水分解技术在光电极设计、规模化制备以及长时间运行的进展和技术瓶颈, 并对未来研究方向提出了展望, 可为大规模光电催化能源转化研究提供理论依据和技术参考。

关键词: 光电化学; 太阳能; 制氢; 纳米材料; 催化

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 06-2937-20

Research progress on photoelectrochemical water splitting for hydrogen production: from photoelectrodes design to scaling-up exploration

NING Yanxin, QU Xiujie, ZENG Wenya, CHENG Daojian, PAN Jinbo

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing Key Laboratory of Intelligent Design and Manufacturing for Hydrogen Energy Materials, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Photoelectrochemical water splitting for hydrogen production is a highly promising strategy for solar energy conversion and storage. The design, fabrication, and scaling-up exploration of photoelectrode materials have attracted extensive attention and achieved significant progress. To address the inherent limitations of photoelectrodes (such as low carrier separation efficiency, sluggish surface reaction kinetics, poor long-term stability, and insufficient water adsorption/oxygen desorption capabilities), researchers have conducted studies on structured design, defect regulation, and construction of heterojunctions. Despite challenges in scaling up fabrication, novel techniques, including in situ combustion, spray pyrolysis, and the successive ionic layer adsorption and reaction method, have enabled the controlled preparation of square-meter-scale photoelectrodes and the design of integrated photovoltaic-photoelectrochemical devices. This paper delves into the current progress

收稿日期: 2025-12-05 修回日期: 2026-03-05

通信作者: 潘金波(1990—), 男, 博士, 副教授, 2024500128@buct.edu.cn

第一作者: 宁艳馨(1999—), 女, 硕士研究生, 12739809241@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22308379), 中央高校基本科研业务费专项资金资助(buctrc202538)

引用本文: 宁艳馨, 曲修杰, 曾雯娅, 程道建, 潘金波. 光电化学水分解制氢研究进展:从光电极设计到规模化探索[J]. 化工学报, 2026, 77(6): 2937-2956

Citation: NING Yanxin, QU Xiujie, ZENG Wenya, CHENG Daojian, PAN Jinbo. Research progress on photoelectrochemical water splitting for hydrogen production: from photoelectrodes design to scaling-up exploration[J]. CIESC Journal, 2026, 77(6): 2937-2956

and technological bottlenecks of photoelectrochemical water splitting technology in photoelectrode design, large-scale preparation, and long-term operation. It also proposes prospects for future research, providing theoretical basis and technical reference for large-scale photoelectrocatalytic energy conversion research.

Keywords: photoelectrochemistry; solar energy; hydrogen production; nanomaterials; catalysis

引 言

由于对化石燃料的过度依赖和大量消耗,潜在的能源危机和环境污染已成为亟待解决的重大问题。氢能被誉为“21世纪的终极能源”,在可再生能源体系中扮演着至关重要的角色。氢的质量能量密度是所有化石燃料和生物燃料中最高的,约是汽油的3倍,天然气的2.5倍^[1]。氢气的来源广泛,如天然气蒸汽重整、煤的气化、重油或焦炉煤气部分氧化、电解水制氢等。但目前上述工业制氢方法存在能耗高、碳排放量大的问题。开发并应用可持续的氢气制备技术成为工业催化领域的研究焦点之一^[2]。

在过去的几十年里,光电催化制氢技术受到了全球研究人员的广泛关注。相比于传统的工业制氢方式,光电催化水分解制氢具有反应条件温和、环境友好的特点。这项技术将太阳能转化为氢能,为人类提供了可持续的能源解决方案。光电催化是一种结合了光催化和电催化原理的催化过程^[3]。半导体催化剂吸光能,基态电子从半导体催化剂的导带转移到价带,从而产生光生空穴-电子,空穴可以接受电子表现出氧化性能,电子可以参与还原反应^[4]。在这个过程中,高效稳定的半导体催化剂是光电催化成功的关键。光电催化过程包括光生电荷的产生、电子与空穴的分离和表面反应。半导体材料的带隙结构、晶体结构、形貌尺寸等对光生电荷的产生、分离和传输机制产生重要影响^[5]。近几十年来,研究者在半导体纳米材料制备、反应条件优化、催化机制研究以及工业示范方面取得了一系列进展:光电极研究方面,研究者开发了一系列半导体光电极材料,如 Si ^[6]、 TiO_2 ^[7-9]、 WO_3 ^[10-11]、 BiVO_4 ^[12-14]、 Ta_3N_5 ^[11,15-16]、 Fe_2O_3 ^[17-19]等,并深入研究了光电催化水分解制氢的反应机制;规模化探索方面也取得了重要进展,如 100 m^2 级的光电催化装置的长时间运行测试^[20]。上述研究为光电催化的工业应用奠定了坚实的基础。然而,光电催化制氢在实际应用中仍面临着一些挑战。这些问题包括光电极规模化制备困难、光吸收效率低、电荷分离效率低、催

化剂稳定性差等问题^[21-22]。

本文介绍了光电催化水分解制氢的原理,增强光电极载流子分离效率的结构化设计与制备。其次,围绕光电极的规模化制备以及光电催化水分解工艺放大存在的问题,如大面积光电极制备的均匀性差、光电极在高电流密度下的稳定性差等^[23],系统分析现有改进策略与技术路线。通过全面归纳现有文献,梳理光电催化水分解制氢的效率制约因素,有望为今后的研究提供新的思路 and 方向。

1 光电催化基础研究

1.1 光电催化的基本原理

光电催化(photoelectrocatalysis, PEC)是一种融合了光催化和电催化核心原理的高效催化技术。该技术以半导体材料为核心,吸收光能后产生光生电子-空穴对,同时借助外加电压精准调控电荷的定向迁移方向,从而有效地抑制电荷复合,大幅提升化学反应的效率与选择性。该过程在包含光电极(光阳极或光阴极,核心为半导体材料)的电解体系中发生以下过程:光照首先激发半导体内部电子跃迁,形成可参与反应的光生电子-空穴对;在外加辅助电场的协同作用下,光生电荷被定向分离并迁移至电极表面或界面,与反应底物发生氧化还原反应。以在酸性体系中为例,n型半导体材料通常被用作光阳极,光生空穴在光阳极表面将水氧化为氧气,相应地电子迁移至对电极将氢离子还原为氢气[如图1(a)];p型半导体材料通常被用作光阴极,光生电子在光阴极表面将氢离子还原为氢气,相应地空穴迁移至对电极将水氧化为氧气[如图1(b)]。

光电催化的核心优势源于“光能激发”和“电场调控”的协同效应:既依赖半导体的光生效应实现电荷的高效生成,又通过电场推动电荷定向流动、加速界面电子转移,最终实现能量转换与物质转化的双重功能。其兼具光能-电能耦合利用、反应效率高、界面调控灵活、环境友好可持续、适用底物广泛及催化材料可设计优化等显著特点,使其在能源转换(如太阳能制氢)、环境修复(如污染物降解)等

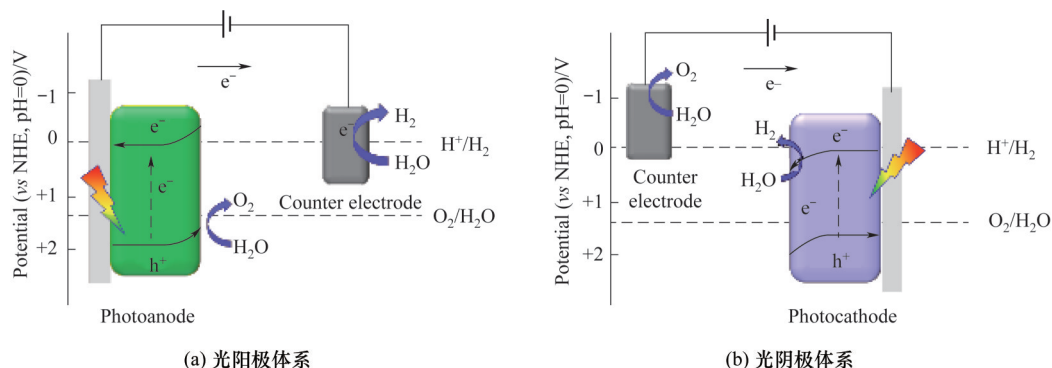


图1 光电催化水分解示意图

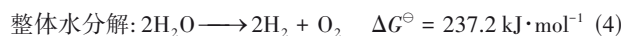
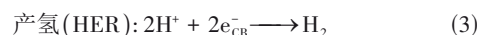
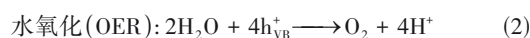
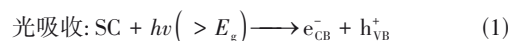
Fig.1 Photoelectrocatalytic water splitting schematic diagram

领域展现出巨大的应用潜力。

依据固体能带理论,光电极材料的电子结构具有特殊的“能带间隙”:当光能大于这一间隙时,电子会被激发跃迁,形成可参与反应的带负电荷的电子(e^-)和带正电荷的空穴(h^+),空穴具有强氧化性,电子则具有强还原性。这一过程被称为“光激发”。接着,光生电子通过外部电路迁移到反应物一侧,空穴则留在催化剂表面,参与氧化反应。电子和空穴的迁移以及它们在催化剂表面的分布直接影响反应速率和选择性。

从能量角度而言,当入射光子具有比半导体带隙(E_g)更高的能量时,价带中的电子可以被激发到导带并留下一个空穴。电子和空穴必须在空间上分离并扩散到半导体表面,才能分别参与析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)。为了在这种单一半导体结构中同时发生氢和氧的释放,即所谓的全分解水(overall water splitting, OWS),必须满足对半导体电子结构的严格要求。在热力学极限下,OWS是可逆的,导带最小值(conduction band minimum, CBM)应与 H^+/H_2 对的氧化还原电位匹配,价带最大值(valence band maximum, VBM)应与 O_2/H_2O 对的氧化还原电位匹配,从而使OWS在单一半导体结构下的 E_g 的理论最小值为1.23 eV。在这种配置下,太阳能制氢效率(solar-to-hydrogen efficiency, STH)的理论极限(即在水分解反应中以化学能形式储存的输入太阳能的百分比)为31%^[24],考虑到与最先进材料相关的不可避免的损失,估计实际极限为11%^[25]。

用于水分解的PEC电池反应,包含水还原反应(即HER)和水氧化反应(即OER)。根据式(2)和式(3),产生一个 H_2 分子需要两个电子,产生一个 O_2 分子需要四个空穴:



式中,SC表示作为光吸收剂的半导体。

因此,为了实现水的分解,需要能量大于1.23 eV的光子产生光激发载流子,并在光催化剂的各自表面位点进行氧化还原反应。光电极材料必须具有足够大的能带能量($E_g = E_{CB} - E_{VB}$)来分解水,以及在光照射下利用 e^- 和 h^+ 驱动两个半反应的合适能带位置。由于这两种半反应都需要大量的动力学过电位,因此,实用的光催化剂应具有1.6~2.4 eV的带隙能量,以驱动整体的水分解。

通常,典型的PEC水分解系统至少由两个被离子交换膜分隔的电极组成,其中,氧化反应和还原反应可分别在光阳极和光电阴极上独立发生。当半导体与电解质接触时,作为光阳极的n型半导体其费米能级高于电催化水分解电位,导致能带向上弯曲;相反,p型半导体光电阴极与电解质接触时则会导致能带向下弯曲。光电极受入射光激发后,能够吸收能量高于半导体带隙的光子,并产生光致载流子。随后,这些光生载流子在皮秒时间尺度上被耗尽区内置电场(E_m)分离,进而形成光电势,该光电势可作为电催化反应的驱动力。PEC系统中,基于太阳能驱动的光电极的水分解效率主要由三个因素决定:(1)光子吸收能力;(2)光生电荷分离和转移效率;(3)多步表面催化反应速率。

1.2 光电化学性能评价

入射光子-电子转换效率(incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE, 也称AQE),是用于评价特定波长光子转化为有效光生电子的效率,

反映光吸收与电荷分离的协同性能:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{1240 J_{\text{ph}}(\lambda)}{P(\lambda)\lambda} \quad (5)$$

式中, $J_{\text{ph}}(\lambda)$ 为单色光 λ 下的净光电流密度, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 需扣除暗电流; $P(\lambda)$ 为波长 λ 处入射单色光的功率密度, $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; λ 为入射光波长, nm ; 1240 为单位换算常数, $\text{nm} \cdot \text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

施加偏压光子-电流转换效率 (applied bias photon-to-current conversion efficiency, ABPE) 用于衡量“特定偏压下”光子到有效电流的转化效率, 反映偏压对 PEC 性能的影响:

$$\text{ABPE} = \frac{|J_{\text{ph}}|(V_{\text{RHE}} - V_{\text{H}^+/\text{H}_2})}{P_{\text{sun}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, J_{ph} 为光电流密度, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; V_{RHE} 为施加的还原氢电极电位, V , $V_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 为析氢反应平衡电位, 0 V (*vs* RHE), 析氧为 1.23 V (*vs* RHE); P_{sun} 为模拟太阳光功率密度, 通常 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, AM 1.5G。

法拉第效率 (Faradaic efficiency, FE, 衡量电荷利用效率) 用于评价光生电荷用于目标反应 (析氢/析氧) 的比例, 排除副反应干扰。

$$\text{FE} = \frac{nFN}{Q} \times 100\% = \frac{nFV/V_m}{It} \times 100\% \quad (7)$$

式中, n 为生成 1 mol 气体转移的电子数, 析氢 $n=2$, 析氧 $n=4$; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; N 为生成气体的物质的量, mol ; Q 为总通过电量, C , $Q=It$; V 为生成气体体积, L ; V_m 为气体摩尔体积, $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准状态; I 为平均电流, A ; t 为反应时间, s 。

光电化学水分解系统工作效率主要受该系统的太阳-氢能转换效率 (STH)、稳定性以及设备成本的影响。

$$\text{STH} = \frac{J_{\text{ph}} \times 1.23}{P_{\text{sun}}} \times 100\% \quad (\text{无偏压全解水}) \quad (8)$$

若为单电极析氢/析氧, 需结合法拉第效率修正:

$$\text{STH} = \frac{\text{FE} \times |J_{\text{ph}}| \times 1.23}{P_{\text{sun}}} \times 100\% \quad (9)$$

气相色谱法或质谱法可以直接测定氢气的产率。也可以由产生的光电流密度 (J_{sc}) 确定:

$$\eta_{\text{STH}} = \left[\frac{J_{\text{sc}} 1.23 \eta_{\text{F}}}{P_{\text{Total}}} \right]_{\text{AM 1.5G}} \quad (10)$$

式中, η_{F} 为 H_2 或 O_2 生成的法拉第效率。

Mott-Schottky 公式 (载流子浓度/平带电位) 用于测定半导体载流子浓度、平带电位, 反映电荷传输基础特性:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_{\text{D}}} \left(V - V_{\text{fb}} - \frac{kT}{e} \right) \quad (11)$$

载流子浓度推导:

$$N_{\text{D}} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{\text{d}(1/C^2)}{\text{d}V} \right)^{-1} \quad (12)$$

式中, C 为空间电荷区电容, $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$; e 为元电荷, $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; ϵ 为半导体介电常数, 如 Cu_2O 取 6.3, Si 取 11.9; ϵ_0 为真空介电常数, $8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$; N_{D} 为载流子浓度, cm^{-3} ; V 为施加电位, V ; V_{fb} 为平带电位, V ; k 为 Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K 。

载流子寿命 (carrier lifetime, τ , TRPL 拟合) 用于评价光生载流子的复合速率, τ 越长表示电荷分离效率越高。

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (13)$$

平均寿命:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (14)$$

式中, $I(t)$ 为不同时间 t 的光致发光 (photoluminescence, PL) 强度; A_1 、 A_2 分别为快、慢衰减组分的振幅; τ_1 、 τ_2 分别为快、慢衰减寿命, ns 。

Tafel 斜率 (动力学速率) 用于分析表面催化反应动力学, 斜率越小表示反应速率越快 (如析氢理想斜率为 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)。

$$\eta = b \lg J + a \quad (15)$$

式中, η 为过电位, V ; b 为 Tafel 斜率, $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$; J 为电流密度, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; a 为截距。

气体产率计算, 根据电流和法拉第效率, 计算单位时间/面积的气体生成量 (如 $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。

$$N_{\text{gas}} = \frac{It\text{FE}}{nF} \quad (16)$$

1.3 光电极材料

光电催化材料的性能直接决定了光电催化的效率和应用潜力。光电催化材料主要分为金属氧化物、硫化物、氮化物等材料^[26-28]。金属氧化物因其稳定性好、易于合成和修饰而受到广泛关注。此处按照用于光阳极与光阴极的现有研究进行综述。

1.3.1 光阳极材料 氧的相对高电负性使得基于 O^{2-} 的化合物易合成且稳定性好, 因此, 半导体过渡金属氧化物成为水氧化反应最具应用前景的光阳极材料。可用于光电化学水氧化反应的这类金属氧化物, 主要是在可见光或近紫外光波段具有光学带隙的半导体 (图 2)。这类材料涵盖从简单的二元金属氧化物 (如 TiO_2 、 WO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 到三元金属氧化物 (如 BiVO_4), 甚至研究了复杂的掺杂四元体

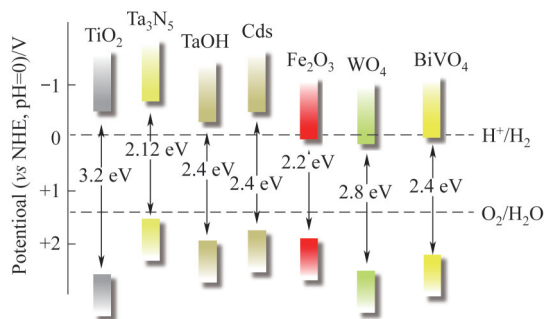


图2 典型的光阳极带隙结构示意图

Fig.2 Typical photoanode band gap structure diagram

系。然而,这类材料面临三大主要挑战:(1)自身带隙相对较大,对可见光的捕获能力不足,光学响应性能欠佳。(2)*n*型金属氧化物半导体的载流子迁移率低,进而导致材料电导率差,光生载流子转移效率低下。(3)水氧化反应属于四电子转移过程,反应动力学缓慢。目前,用于光电化学水氧化的光阳极材料按材质分类,可分为金属氧化物、硫化物/硒化物、钙钛矿材料、二维材料等^[29-32]。

金属氧化物是光电催化水分解光阳极的主流材料体系,凭借化学稳定性好、析氧电位适宜及制备工艺成熟等优势得到广泛研究与应用。根据带隙结构、晶体结构及性能差异,相关材料主要分为宽禁带氧化物、窄禁带氧化物及复合/掺杂氧化物三类。宽禁带氧化物(TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等)稳定性与析氧活性突出,但可见光利用率低、载流子复合严重;窄禁带氧化物(BiVO_4 、 Cu_2O 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 等)可实现高效可见光吸收,却普遍存在光腐蚀严重、稳定性差等问题。当前研究多通过形貌调控、元素掺杂、异质结构建等策略优化其光吸收、载流子分离与界面电荷传输性能,以提升光电催化水分解的整体效率与稳定性。

TiO_2 是典型的宽禁带金属氧化物,其带隙3.0~3.2 eV,使用富含氧空位的二氧化钛纳米针阵列($\text{O}_x\text{-TiO}_2\text{NNs}$)光阳极^[33],氧空位诱导间隙态形成,载流子浓度从 $2.61 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 提升至 $1.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,空间电荷层宽度从6.6 nm缩减至3.0 nm,界面能带弯曲增强,在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中,与 Cu_2O NWs组成的双电极系统可连续运行600 h,光电流衰减仅8.33%,氧空位与Z-型电荷转移机制共同抑制 TiO_2 光腐蚀,表明其兼具优异的化学稳定性与光电化学稳定性。

BiVO_4 具有适中的禁带宽度2.4 eV,可吸收紫外和大部分可见光($< 520 \text{ nm}$)。更重要的是,其适中的

光生空穴迁移率($2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和适宜的载流子扩散长度(70 nm),使 BiVO_4 成为最具有研究前景的三元金属氧化物光阳极材料。然而,其导带中的 $\text{V}_{3d}\text{-V}_{3d}$ 和 $\text{V}_{3d}\text{-Bi}_{6p}$ 轨道之间的重叠程度有限,导致电子迁移率($10^{-2} \sim 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)极低,一定程度上限制了光电流密度的提高。 Mo 掺杂与 Fe:VOPO_4 修饰的 $\text{Fe:VOPO}_4/\text{Mo:BiVO}_4$ 光阳极^[34]通过“体相电荷传输加速、界面电荷分离优化”的协同机制使光电流密度从 $1.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $6.59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,且稳定性从3 h保留20%提升至10 h保留90%。

此外,因 VO_4 四面体和 BiO_8 多面体的高度不对称性, BiVO_4 还具有极强的各向异性电子结构(极性特性)^[13]。2.4 eV的带隙对应516 nm波长的入射光,其理论STH效率约为9.2%。作为一种*n*型光催化剂, BiVO_4 优异的空穴导电性极具优势——空穴迁移是光阳极水氧化反应的核心步骤^[35]。通过时间分辨微波电导率(time-resolved microwave conductivity, TRMC)测试可知, BiVO_4 的空穴扩散长度(L_p)为70 nm,长于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的空穴扩散长度(2~5 nm),但短于 WO_3 的空穴扩散长度(150~500 nm)^[36]。构建 $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 异质结是制备高活性 BiVO_4 基光阳极的最有效策略之一,该结构可同时提升体相和表面的电荷转移效率。研究人员制备具有缺陷控制的 WO_3 修饰 BiVO_4 光电阳极^[37], WO_3 层不仅促进了电子转移,更重要的是作为W掺杂源给体块材料带来了氧空位。此外,通过诱导W掺杂的光阳极,呈现光激活特征,伴随着光电流的改善和起始电位的负移。在1.23 V(*vs* RHE)的前后光照下,其光电流密度接近 $4.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在1.0 V(*vs* RHE)下的25 h测试中,无助催化剂的光阳极表现出良好的稳定性。

表1列出了具有代表性的光阳极催化剂的性能。

1.3.2 光阴极材料 光阴极材料通常为*p*型半导体。选择合适的*p*型半导体用于光电阴极比选择光阳极更困难,因为*p*型半导体在电解质还原过程中高度不稳定。当前在研的主流材料按照材质主要有Si基光电阴极、 Cu_2O 基光电阴极、金属氧化物(如金属硫化物、金属磷化物)、钙钛矿材料等。

与光电阳极相比,光阴极材料的带隙设计以“光生电子的还原能力”为核心,典型光阴极带隙结构如图3。带隙优化需适配性优先,以Si(1.12 eV)为基底的体系,核心是通过复合层(TiO_2/NFDA)^[59]弥补载流子复合缺陷;以 Cu_2O (约2.0 eV)为核心的体

表 1 具有代表性的光阳极催化剂的性能比较

Table 1 The performance comparison of representative photoanode catalysts

光阳极催化剂	光照强度/ (mW·cm ⁻²)	电解液	$J/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ [1.23 V(<i>vs</i> RHE)]	IPCE/%	STH/%	FE(O ₂)/% [1.23 V(<i>vs</i> RHE)]	稳定性[1.23 V(<i>vs</i> RHE)]
NiFeOOH/RMS@Ti:Fe ₂ O ₃	100	0.5 mol·L ⁻¹ NaOH	3.96	0.3 [1.10 V(<i>vs</i> RHE)]	—	—	25 h ^[38]
Fe ₂ O ₃ -Si/Ir	100	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄ 水溶液 (pH≈1)	2.32	54.8(360 nm)	—	85~93	200 min ^[39]
CoFeMoCuOOH/Tb-BiVO ₄	100	0.5 mol·L ⁻¹ PBS溶液	6.8	56.5(420 nm)	—	90.6	10 h ^[12]
CoTDP-CP/MBVO	100	0.5 mol·L ⁻¹ PBS溶液	4.72	89(350~520 nm)	4.31	—	20 h ^[40]
BiVO ₄ /Fe ₂ TiO ₄ /NiOOH/GO/ [Co ₄ O ₄]	100	0.1 mol·L ⁻¹ PBS溶液	5.90	90(420~540 nm)	4.7	97	10 h ^[41]
Fe ₂ O ₃ -NiFePS	100	1 mol·L ⁻¹ KOH溶液	2.72	73.3(380 nm)	—	95~96	40 h ^[42]
α-Fe ₂ O ₃ /NiFe-MOF (2OH)	100	1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液	3.48	68.67(300 nm)	—	92~93	6 h ^[43]
Co-DABA/BiVO ₄	100	1 mol·L ⁻¹ PBS溶液	3.45	—	—	91[0.6 V(<i>vs</i> RHE)]	24 h[0.6 V(<i>vs</i> RHE)] ^[44]
BiVO ₄ /SnO ₂ QDs/FeOOH	100	0.5 mol·L ⁻¹ PBS溶液	3.92	92.9(380 nm)	—	—	8 h[0.8 V(<i>vs</i> RHE)] ^[45]
Ni(OH) ₂ /Fh/TiO ₂ /Ta ₃ N ₅	100	1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液	12.1	90~100(400~500 nm)	2.5	~100	— ^[46]
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /Co	100	1 mol·L ⁻¹ KOH溶液	6.0	18(420 nm)	—	>95	100 h ^[47]
NiFeO _x /BiVO ₄	100	1 mol·L ⁻¹ PBS溶液	6.3	>80	—	>95	30 h ^[48]
Cu-RuO ₂ -Tm-BiVO ₄	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	5.3	85.1(420 nm)	—	—	24 h ^[49]
Co-Pi/Ag/Fe ₂ O ₃	100	1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液	4.68	>76(320 nm)	0.55	—	100 h[1.23 V (<i>vs</i> RHE)] ^[50]
NiFeO _x /BiVO ₄ (硫氧化法)	100	1 mol·L ⁻¹ PBS溶液	6.24	90(400 nm)	—	—	95 h ^[51]
O ₂ -BiVO ₄ /MIL-101	100	1 mol·L ⁻¹ KBi溶液	5.91	88.9(390 nm)	4.33	—	3.5 h ^[52]
Fe ₂ O ₃ :Ti	100	1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液	3.8[1.6 V(<i>vs</i> SHE)]	30(370 nm)	—	>90	— ^[53]
BiVO ₄ /NiO _x	100	1 mol·L ⁻¹ KBi溶液	6.29	95.8(420 nm)	—	—	40 h[0.6 V(<i>vs</i> RHE)] ^[54]
BiVO ₄ /CuS/NiFeCoO _x	100	0.5 mol·L ⁻¹ KBi溶液	6.56	90.5(450 nm)	7.17	—	28 h ^[55]
IrO ₂ /InGaN 纳米线	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	10.9	93(440 nm)	—	—	— ^[56]
m-WO ₃ /Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /CoPi	100	1.0 mol·L ⁻¹ NaOH溶液	1.5	<20(300~600 nm)	—	~100	100 min ^[57]
BiVO ₄ /TiO ₂ /FeOOH/NiOOH	100	0.1 mol·L ⁻¹ PBS溶液	2.6	—	—	~96.4	20 h ^[58]

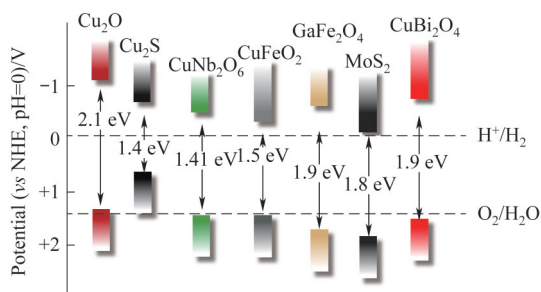


图 3 典型的光阴极带隙结构示意图

Fig.3 Typical photocathode band gap structure diagram

系,核心是通过掺杂(Cl⁻)^[60]窄化带隙并稳定活性位点;宽禁带材料[Cu₂O@Cu₃(BTC)₂]^[61]需通过缺陷/异质结构调控,平衡光吸收与载流子传输。

表 2 列出了具有代表性的光阴极催化剂的

性能。

1.4 光电极结构化设计

为优化光电极性能,从光阳极、光阴极的限制条件出发考虑性能限制因素。光电催化的规模化应用,目前,光阳极受限于光吸收与带隙匹配失衡、载流子分离效率低、稳定性不足、析氧反应动力学迟缓、规模化适配差五大核心问题,而光阴极受限于光吸收-还原电位匹配失衡、载流子分离传输低效、HER 动力学迟缓、稳定性不足、规模化制备与系统适配性差,综合因素直接导致其 STH 难以突破 10%、连续运行寿命<500 h,无法满足工业级大规模制氢的效率与耐久性要求。针对上述问题,希望通过形貌调控、缺陷调控、异质结构建作为核心限制

表2 具有代表性的光阴极催化剂的性能比较

Table 2 The performance comparison of representative photocathode catalysts

光阴极催化剂	光照强度/ (mW·cm ⁻²)	电解液	$J/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ [0 V (vs RHE)]	IPCE/%	STH/%	FE (H ₂)/%	稳定性
Cu(PD)/Ag(CD)- Cu(CD)/p-Si	100	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ 水溶液	32.9	90(600 nm)	—	—	10 h[-1.1 V(vs RHE)] ^[62]
a-CuZn AAs	100	CO ₂ 饱和的 0.1 mol·L ⁻¹ 硝酸钾 (KNO ₃)+ 0.1 mol·L ⁻¹ 碳酸氢钾 (KHCO ₃)混合水溶液	—	—	—	—	-0.1 V(vs RHE)下连续 13 次 循环测试 ^[63]
NiO/CuO/CBO (NCCBO)/Pt- RuO ₂	100	0.5 mol·L ⁻¹ NaOH水溶液	—	—	—	100	20 min[0.4 V(vs RHE)] ^[64]
G-Ni ₃ S ₂ O _{2-x}	100	1.0 mol·L ⁻¹ NaOH水溶液	33.8	—	—	100	120 h[0 V(vs RHE)] ^[65]
Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /TiO ₂	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 0.1 mol· L ⁻¹ 磷酸钠溶液	4.5	45(425 nm)	0.35	98	5 h 衰减 15% ^[66]
Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ / ZnGeO ₄ /TiO ₂	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 0.1 mol· L ⁻¹ 磷酸钠溶液	4.7	69(400 nm)	0.58	99	10 h ^[66]
Cu ₃ HHAE ₂	100	0.1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	0.26	0.75(480 nm)	0.12	96	8 h(衰减<5%) ^[67]
HsGDY@Cu ₂ O NWs/CF	100	0.1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	12.88	>90%(560 nm)	2.0	接近 100	100 h 光电保留率 82.5% ^[68]
Pt/Cd _x Zn _{1-x} S/ Sb ₂ Se ₃	100	0.2 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ 溶液	17.5	—	2.19	—	2 h 光电保留率大于 80% ^[69]
Pt/CdS/CZTS	100	0.2 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ 溶液	13.81	40%~50% (400~800 nm)	—	约 95	30 h 内光电流下降近 50% ^[70]
Pt/SnO ₂ -2/CdS/ CZTS	100	0.2 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ 溶液	22.01	20%~30% (400~800 nm)	2.61	接近 100	30 h 内光电流下降近 50% ^[70]
CuO	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	0.4	—	—	—	40 次循环后性能衰减 ^[71]
纯 Cu ₂ O	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	0.06	—	—	—	40 次循环后性能衰减 ^[72]
CuO/AlO _x /RuO ₂	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	2	—	—	>98	3 h ^[72]
优化后 Cu ₂ O	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	10	—	5.51	—	100 h ^[72]
纯 BiOCl			0.2	12(350 nm)	<0.05	85	3 h 后衰减 30% ^[73]
Bi/BiOCl 纳米片			0.9	31(350 nm)	0.14	94	5 h 后衰减 10% ^[73]
CZTS	100	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ /天然海水	29.44(0.5 mol· L ⁻¹ H ₂ SO ₄); 16.54(天然海水)	—	9.910.5 (mol· L ⁻¹ H ₂ SO ₄); 2.56(天然海水)	—	10 h 运行衰减 11%(0.5 mol· L ⁻¹ H ₂ SO ₄); 5 h 电流保持率 85%(天然海水) ^[74]
Cu ₂ O/MoO ₂	100	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 溶液	0.89	—	—	—	240 min[0 V(vs RHE)] ^[75]
CuOs/CdS/ Sb ₂ (S,Se) ₃	100	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃ + 5 mmol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5.6	—	—	—	24 h 无衰减 ^[76]
无金属聚三噻 吩(pTTh)	100	0.1 mol·L ⁻¹ KOH 溶液	1.17[0.6 V(vs RHE)]	—	—	—	循环 5 次(无衰减) ^[77]
p-Si/TiO ₂ /HfO ₂ / MoS ₂ /Pt	100	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	29	60(400~ 800 nm)	—	~ 100	40 min ^[78]

突破方向。

1.4.1 形貌调控 在光电催化水分解产氢的过程中,光电极的形貌调控是提升其性能的关键技术之一(图4)。通过精心设计光电极的微观结构,可以显著优化其对太阳光的捕获能力、提高电荷的分离

与传输效率,以及强化表面的化学反应动力学。结构化设计一方面可以增强光吸收,提升太阳光利用率,增加光生载流子浓度构建一维纳米棒/线阵列、多孔结构以减少光反射,延长光路^[79]。另外,可以促进电荷分离与传输,抑制光生电子-空穴对的复合,

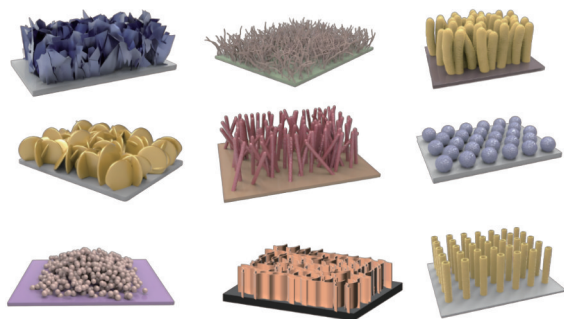


图 4 不同形貌的光电极材料示意图

Fig.4 Schematic diagram of photoelectrode materials with different morphologies

提高电荷利用率。设计短的径向传输路径(如纳米棒);构筑有序的电荷通道;利用异质结、同质结界面,形成界面电场促进电荷定向分离。例如,研究者构建锌矿(zinc blende, ZB)/纤锌矿(Wurtzite, WZ)相干多晶界异质结^[80],梯度 Ni 掺杂在黑 TiO₂纳米管阵列(b-TNT)中构建多同质结结构^[81],优化催化剂的微观形貌、元素分布与晶体结构,最终提升光生载流子分离效率与可见光驱动的光催化制氢性能。

结构设计还可以提供丰富反应位点,增加催化反应界面,提升产氢效率,创造高比表面积;构建分级结构以暴露更多活性位点。在改善电极稳定性方面同样有效,三维骨架结构能够延长光电极在苛刻电解环境中的寿命,防止纳米结构在反应中坍塌、溶解或失活。

光电极的制备方法对光吸收、载流子分离与传输、表面反应等产生重要影响。水热法调控合成的 α -MnO₂为平均直径 20~30 nm 的一维纳米线^[82],完整保留了 α -MnO₂特有的“[2×2] 和 [1×1] 双通道结构”,该结构有利于强化离子传输动力学;恒电流脉冲电沉积法构筑的 CuBi₂O₄在 3D 树形 TiO₂基底表面^[83]均匀负载,形成直径 3~5 nm 的量子点(QDs)分散结构,有利于电荷快速传输与界面稳定,但需在孔隙率与传质能力之间实现平衡;研究者采用可控阳极氧化-氮化复合策略制备相纯 NbN 导电中间层^[26],通过精准调控阳极氧化电压与后续氮化工艺,构建了与 Mg 掺杂 Ta₃N₅(Mg:Ta₃N₅)晶格匹配的埋入式异质结界面,该独特结构表现出优异的载流子分离性能;研究者采用无黏结剂溶胶-凝胶结合浸渍提拉法制备了 TiO₂/WO₃@NF 复合光电极^[11],通过精准调控前体配比、陈化条件及干燥时间等参数,构建了兼具 Z 型异质结、高比表面积及稳定界面结合的催化结构,其独特结构设计在光电催化去除放射

性废水中 U(VI) 中表现出优异活性;研究者采用模板法结合原位化学气相沉积(CVD)复合策略制备了 Cu 掺杂中空球形 g-C₃N₄(Cu/HSCN)催化剂^[84],通过硬模板调控形貌、气相沉积精准掺杂,构建了“中空球形结构-Cu-N 配位位点-氮空位”协同体系,实现规整孔道、高取向薄膜及原子级均匀包覆,在强化光吸收与界面钝化的基础上,进一步提升光电极的稳定性。总体而言,合理选择光阳极的构筑方法,并实现形貌精准调控,能够有效协同优化光电极的活性与稳定性,为构建高效、稳定的光电催化体系提供重要的结构设计与制备依据。

1.4.2 缺陷调控 在晶体材料中,缺陷(包括空位、掺杂物和晶界在内的各种缺陷)在调节材料的光响应、电导率和表面特性方面起着至关重要的作用。因此,精心设计的缺陷工程已被认为是改善半导体光电极性能的有效策略。缺陷工程包括在光电极中缺陷的可控产生、缺陷的识别和量化、缺陷形成机制的研究以及缺陷的功能。在已有的研究中,缺陷的范围从微观到宏观,如原子尺度的空位和掺杂物,沿晶体的畸变和缺陷表面,这些都影响半导体材料的光响应、电导率和表面特性^[85]。例如,通过分级分布双缺陷(体相 N 掺杂 + 表面氧空位)协同调控,优化黑 TiO₂纳米管阵列(b-TNT)的微观形貌^[86],构建定向内建电场,实现光催化制氢反应中热力学(光吸收)与动力学(电荷传输)的平衡,提升可见光驱动的制氢性能。

值得注意的是,缺陷可能对光电极活性产生积极的影响,也可能带来意想不到的或消极的影响。例如,外来金属原子掺杂不仅会引起氧空位,还会导致晶格畸变,从而对材料性能产生深远的影响。掺入金属阳离子^[87-88](如钛、锡、钨)可以提高导电性和电荷载流子浓度;使用非金属元素^[89](如 N、S)可缩小带隙并增强对可见光的吸收。

缺陷可按尺度从微观到宏观分为三类:(1)原子尺度缺陷(阴离子空位、金属空位);(2)长程尺度缺陷(晶格畸变);(3)宏观尺度缺陷(缺陷表面)。如图 5 所示,还原气氛处理可在钒酸铋(BiVO₄)的表面及体相中引入氧空位(V_o)。V_o是各种金属氧化物中典型的阴离子空位,也是多数金属氧化物半导体呈现 n 型导电性的核心原因。

科研人员已开发多种策略,可在金属氧化物半导体中可控引入 V_o。其中,最典型的策略是在缺氧环境下制备并调控 V_o含量。以 N₂氛围^[53]退火(0~8

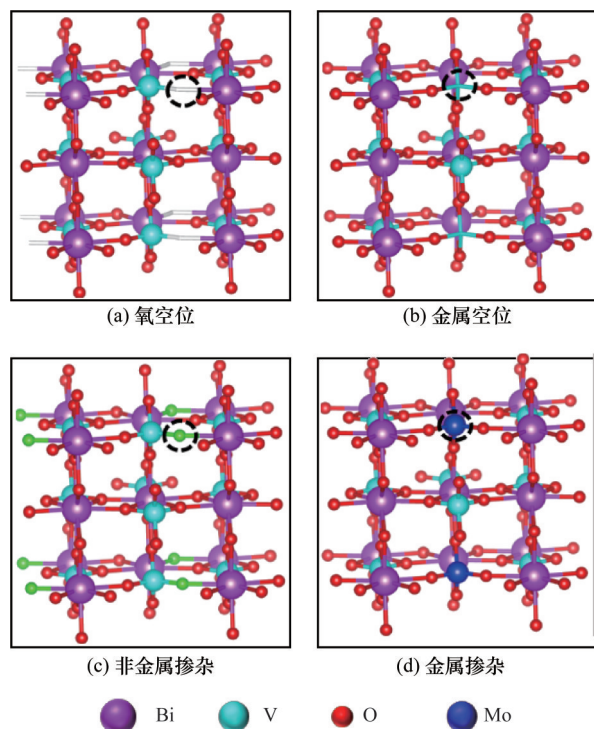


图5 光电极材料的缺陷调控

Fig.5 Defect regulation of photoelectrode materials

h) 调控 V_o 含量为例: V_o 含量较低时, 体系中陷阱态数量少, 半导体-电解液(S-E)界面复合效应不显著; 此时 V_o 的核心作用是提升体相载流子浓度与表面催化活性, 二者协同推动光电流快速升高, 在退火 2 h 时达到峰值 ($3.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$); 当 V_o 含量进一步增加 (如退火 4 h), S-E 界面会大量积累陷阱态, 费米能级钉扎效应加剧, 此时界面复合速率超过 V_o 对体相/表面性能的提升作用, 光电流从 $3.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降至 $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且反应起始电位正向偏移; 若退火时间超过 4 h, 赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 会因过度失氧生成绝缘相磁铁矿 (Fe_3O_4), 导致体相导电性与光吸收能力大幅下降, 光电流不再遵循“火山型”变化趋势, 而是进一步显著衰减。除此之外, 室温下的电化学还原处理 ($\text{Bi}^{3+}:\text{V}^{5+}$ 诱导 $V_o\text{-BiVO}_4$ ^[54])、掺杂调控法 (W^{6+} 掺杂 BiVO_4 ^[37])、等离子体处理法 (H_2 等离子体处理^[90])、机械力化学法 (机械力使金属氧化物晶格畸变^[91]) 也可生成氧空位。

金属空位的产生同样有利于载流子的高效分离。NP 诱导 BiVO_4 ^[92] 形成 Bi 空位并发生晶格应变, 载流子寿命延长 1.87 倍 (TRPL 数据); 调控热处理^[93] 过程中的氧气分压 (p_{O_2}) 可精准调控 V_{Cu} 含量 (富氧环境促进 V_{Cu} 形成), V_{Cu} 使 CuO 的空穴载流子浓度提升近 2 个数量级 (从 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增至更高), 显著促进

电荷分离与传输; V_{Mo} 通过调整 Bi_2MoO_6 ^[94] 表面电子密度, 促进丙酮酸脱附 (避免深度氧化), 选择性达 95%。

元素掺杂能够调控光电极的能带结构、促进光生载流子的分离与传输。以 N、S、C 等非金属元素掺杂为例, 这类元素通常取代金属氧化物中的 O 位点, 使价带顶由 O 2p 轨道与掺杂元素的 p 轨道发生杂化, 进而导致价带上移, 最终实现带隙窄化。例如, TiO_2 掺杂 N 后^[95], 其光吸收范围可从仅响应紫外光拓展至部分可见光区域。不过, 掺杂量需精准调控: 过量杂原子掺杂会在金属氧化物内部引入晶格间隙缺陷, 不可避免地提升载流子复合率, 同时减慢光生空穴向空间电荷区的传输速率。

此外, 晶格位错、间隙原子、空位和表面状态等缺陷均会成为载流子复合中心, 通常可通过提高光电极的结晶度、去除表面污染物等方式抑制这类复合行为。例如, 通过高温退火^[80] 提升结晶度, 或通过粒径调控^[96] 缩短载流子扩散路径, 从而降低载流子复合概率。但需注意, 粒径过小会导致材料光学吸收能力下降, 同时产生大量表面缺陷, 反而加剧载流子复合。

1.4.3 界面优化 先进的界面工程, 特别是半导体/助催化剂界面工程, 已被确定成为满足高效稳定的 PEC 水分解装置实际需求的关键。近年来, 界面工程方面的研究取得了可喜的进展, 包括异质结的形成、表面钝化或保护、表面敏化、OER 助催化剂负载等。图 6(a)、(b) 所示为光电极表面修饰半导体以及 OER 助催化材料的示意图。异质结是两种不同半导体 (或半导体-金属/绝缘体) 材料通过界面接触形成的结结构, 是调控光电极光生载流子分离、传输及表面催化动力学的核心策略, 广泛应用于 BiVO_4 、 Cu_2O 、Si 基等光电极的高性能化改性, 其设计与调控直接决定光电极的光电化学 (PEC) 性能^[97]。常见的异质结按照能带排列方式可分为: Type-I (嵌套型)、Type-II (错开型)、Z 型 (直接/间接)、Type-III (破隙型)。

常见金属氧化物与其他半导体形成 n-n 型异质结和 p-n 型异质结。这两种异质结构均为 II 型异质结, 可通过辅助电子和空穴的空间分离来改善界面载流子分离效率, 从而增加载流子寿命。例如 Co_3O_4 (p 型) 与 TiO_2 (n 型)^[98] 形成 p-n 异质结, 光照下 e^- 向 TiO_2 、 h^+ 向 Co_3O_4 迁移, 结合 TiO_2 的 {111}/{101}/{110} 晶面异质结 (阶梯能带), 加速 e^- 向阴极传递, 使电荷

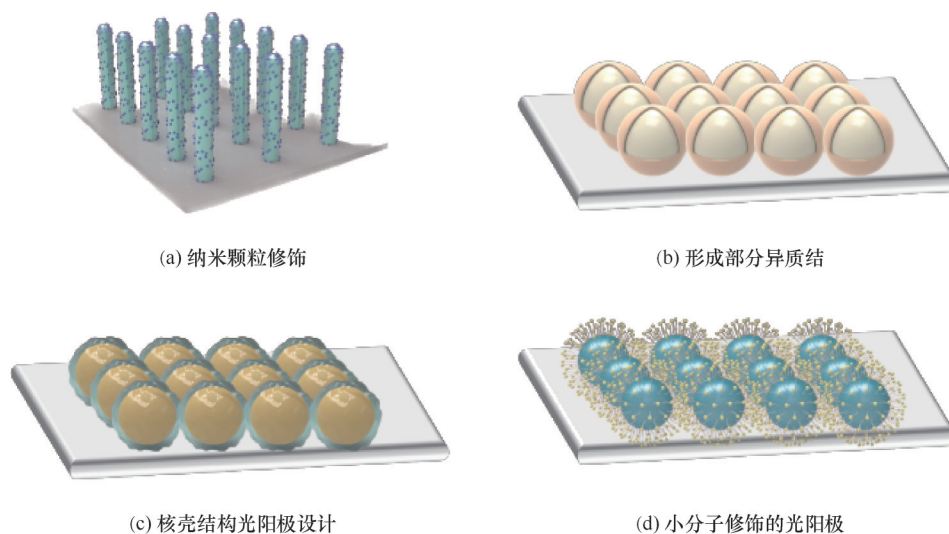


图 6 光阳极的界面优化示意图

Fig.6 Schematic diagram of interface optimization for photoanode

分离效率(η_{sep})达 26.23%(纯 TiO_2 的 2.8 倍)。Z 型异质结同 II 型异质结可使能带排列最大化载流子分离效率,通过界面化学键/钝化层减少复合,通过助催化剂型异质结提升表面反应动力学。例如 $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ Z 型异质结^[99]的构建,使 $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光电极具有活性位点多、光响应能力强、光生电荷分离效率高以及氧化还原能力强等优势。水氧化体系多数在碱性电解质溶液中开展,一些光电极(如 WO_3)容易发生溶解,因此,直接将光电极暴露在电解质中不利于光电极的稳定。核壳结构光阳极设计是提高光电催化活性和稳定性的有效措施[如图 6(c)]。

核壳结构光阳极是通过“核层-壳层-界面层”的精准设计,实现光吸收、载流子分离、催化反应、稳定性防护四大功能协同的复合结构,其核心价值在于破解单一材料“光吸收-电荷传输-催化活性-稳定性”的固有矛盾,目前,已成为提升光电催化制氢效率与耐久性的关键技术路径^[100-102]。核与壳的能级差异形成异质结,产生内建电场(如 n 型核+p 型壳),强制光生电子向核层迁移、空穴向壳层迁移,载流子分离效率从单一材料的 20%~30% 提升至 50%~70%。构建 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}_2\text{S}$ ^[103]核壳异质结,根据光电流响应、阻抗谱测试及 DFT 计算发现该核壳异质结可降低电荷转移阻抗(高频区圆弧半径更小),提升载流子分离效率(瞬态光电流更高),其界面电荷密度增加是性能增强的核心原因。另外,壳层(如 Al_2O_3 、 SiO_2)形成致密屏障,阻断电解液与核层接触,避免核层光腐蚀或化学溶解,同时如 $\text{TCrO}_x/\text{M}/\text{SrTiO}_3\text{CrO}_x$ 的价带[2.8 V(*vs* RHE)]与 $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ 的导

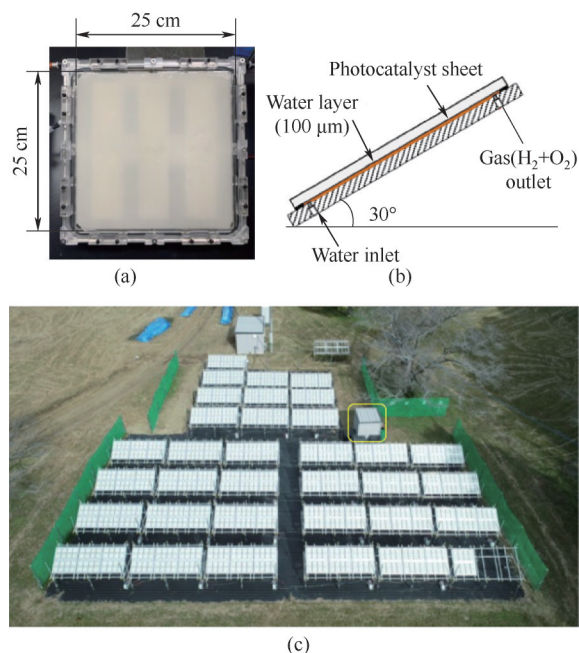
带[-0.5 V(*vs* RHE)]形成能级阶梯,促进电子从析氧电位(oxygen evolution potential, OEP)转移至析氢电位(hydrogen evolution potential, HEP),同时保留强氧化/还原能力^[104]。

但是,半导体光电极与包覆层通常存在晶格失配以及结合力弱等现象。晶格失配会导致较大的界面能,因此,核壳结构光阳极的构筑存在挑战。在两种材料的界面处嵌入配体分子成为调节界面能的有效策略[图 6(d)]。配体分子的选择至关重要,因为合适的配体能与核心材料和壳层材料均产生强相互作用。研究表明,聚乙烯吡咯烷酮、聚多巴胺、咖啡酸等具有双向配位能力的化合物能够在构筑核壳结构光阳极中发挥积极作用。

2 规模化尝试

2.1 光电极规模化制备工艺

规模化半导体光催化材料的制备以及水分解制氢应用取得了较大进展。如 Nishiyama 等^[105]构建了 100 m^2 规模的光催化全分解水制氢系统,通过连接 1600 个面板反应器单元(每个单元受光面积 625 cm^2),以 Al 掺杂 SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3\text{:Al}$)为光催化剂(负载 Rh/Cr/Co 助催化剂),结合商用聚酰亚胺中空纤维膜实现氢气分离(图 7)。研究者采用 SrCl_2 助熔剂法实现了铝掺杂钛酸锶的规模化生产,单批次产量可达 2 kg。进一步采用浸渍法在 Na_3RhCl_6 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中沉积助催化剂,随后进行空气氛围煅烧。Rh、Cr、Co 的负载量均为铝掺杂钛酸锶光催化剂质量的 0.1%,光电极的制备采用旋涂-煅烧工

图7 100 m²的光催化水分解制氢系统^[105]Fig.7 Photocatalytic water splitting hydrogen production system of 100 m²^[105]

艺。系统在户外安全运行数月,最高STH转换效率达0.76%,氢气纯度平均>94%(排除水蒸气),回收率为73%。尽管该研究结果证实了安全的大规模光催化水分解及气体收集分离具有可行性。但光催化水分解制氢体系的效率STH难以突破1%,经济可行性与实用价值有待商榷。发展更为高效的光电催化水分解系统极具前景。

光电极的规模化制备,即从小面积电极到大面积电极的放大效应,是规模化尝试需要克服的第一个硬步骤。Vilanova等^[106]采用喷雾热解工艺制备了50 cm²的 α -Fe₂O₃光阳极阵列,进一步将四块 α -Fe₂O₃光阳极阵列拼接为200 cm²的光电催化水分解制氢系统[图8(a)]。在户外连续运行模式下进行了为期4 d的光电催化测试,以光伏板为外加电源,在1.45 V(*vs* RHE)电压下可产生约2.0 mA·cm⁻²的稳定电流密度,最终获得的平均氢气产率为5.6×10⁻⁵ g_{H₂}·h⁻¹·cm⁻²,其中最大电流密度为4.0 mA·cm⁻²。Ahmet等^[107]采用喷雾热解法制备了100 cm²的BiVO₄光电极[图8(b)]。研究者详细对比了电极面积对电流密度的影响。研究表明,氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)基底和电解质的导电性是限制大面积光电极性能的主要原因。并以50 cm²的光电化学-光伏器件获得了1.9%的STH效率(单个CoPi/W:BiVO₄和双串联SHJ电池)和2.1%的效率(双个

CoPi/W:BiVO₄和双串联SHJ电池)。在类似的小电极(0.24 cm²)光电化学-光伏器件显示出高达5.5%的STH效率。该结果表明,通过电化学调控,能够极大提高光电催化的STH效率。Qayum等^[108]采用原位燃烧工艺制备了单片最大为100 cm²的BiVO₄光阳极[图8(c)]。原位燃烧过程具有高度放热性,可快速蒸发溶剂,促进BiVO₄在大尺寸导电基底上的均匀分布。释放的热能使BiVO₄薄膜与导电基底之间形成紧密连接,从而显著提升电荷传输效率。通过组装9片25 cm² BiVO₄光阳极,成功制备出用于太阳能水分解的PEC-PV器件[图8(d)]。该器件在真实光照条件下(每日1 d)连续工作40 d后,仍保持稳定光电流达0.26 A。Patil等^[109]采用连续离子层吸附反应法在钛基多孔传输层上沉积钨掺杂钒酸铋(W/BiVO₄),随后进行硼处理及化学浴沉积镍铁氧氢氧化物共催化剂。光电催化测试结果表明,多孔传输层能够促进高效的质量和电荷传输,在100 cm²光阳极催化系统中,电流密度维持在2.10 mA·cm⁻² [1.23 V(*vs* RHE)]。通过与多晶硅光伏电池集成,实现了无偏压水分解,在6 h内保持208 mA的稳定光电流,并达到2.2%的STH效率[图8(e)、(f)]。

其次,光电催化的规模化尝试,长周期稳定性是一个关键因素。Butson等^[110]将GaAs光阳极(NiFe(OH)_x/Ni箔)与GaAs光阴极(NiMo_x/Ni箔)组装为GaAs人工叶片,无偏压下实现整体水分解,其封装工艺可避免电解液渗漏,仅在封装层(环氧树脂-玻璃)脱黏时才出现性能衰减,核心催化和光吸收组件本身无明显腐蚀。所制备的Si/GaAs光电极在1 Sun模拟光照下,可稳定产生光电流超5 d; GaAs人工叶片的STH效率达13.6%,且STH效率保持10%以上的时间超9 d(227 h)[图9(a)]。Hwang等^[111]通过可规模化的干法工艺和系统级的杂质/封装控制,实现了无偏压太阳能制氢在10%以上STH效率下连续运行超200 h的长周期稳定性[图9(b)]。中石油深圳院研制的中国首套平方米级光电制氢装置[图9(c)],实现“类光伏板”式可扩展制氢装置的户外实证,明确了大面积光电极制备、模块化集成、户外封装等关键环节的稳定性控制要点,为百平方米级装置的研发提供了直接参考,避免了规模化过程中因技术脱节导致的稳定性失效。

2.2 工业级光电催化制氢的技术缺口

当前规模化的光电催化制氢技术虽在实验室取得显著突破,但迈向工业化应用仍需跨越以下核

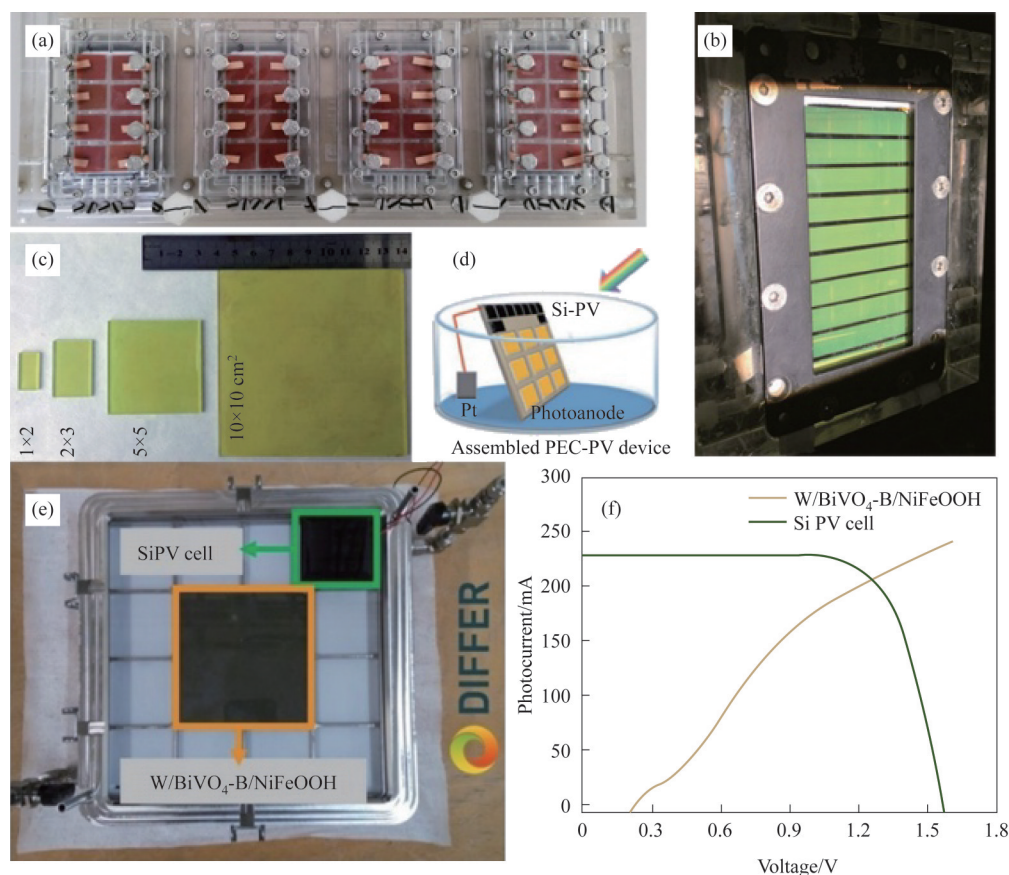


图8 光电催化水分解制氢规模化研究:(a) α - Fe_2O_3 光阳极装置^[106]; (b) 拼装型 100 cm^2 BiVO_4 光电极装置^[107]; (c), (d) 100 cm^2 BiVO_4 光阳极装置^[108]; (e) 光伏- BiVO_4 光电极装置^[109]; (f) 光伏- BiVO_4 光电极装置性能图^[109]

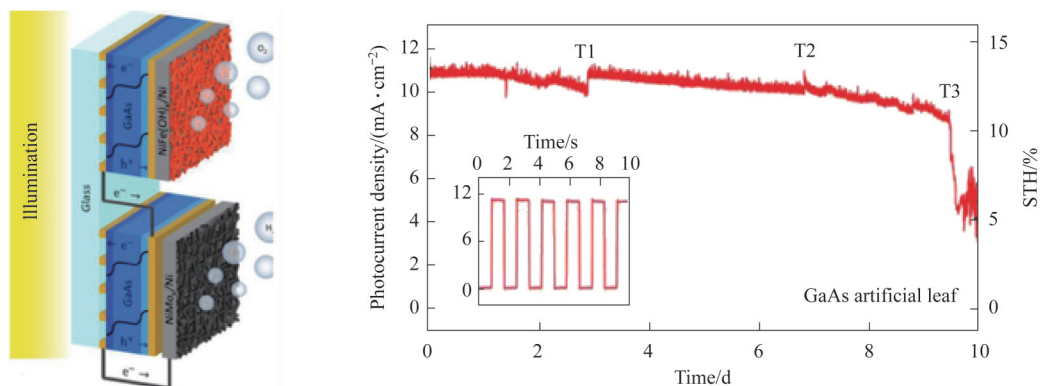
Fig.8 Large-scale research on hydrogen production by photoelectrocatalytic water splitting: (a) α - Fe_2O_3 photoanode device^[106]; (b) assembled 100 cm^2 BiVO_4 photoanode device^[107]; (c), (d) 100 cm^2 BiVO_4 photoanode device^[108]; (e) photovoltaic- BiVO_4 photoanode device^[109]; (f) photovoltaic- BiVO_4 photoanode device performance diagram^[109]

心技术缺口。

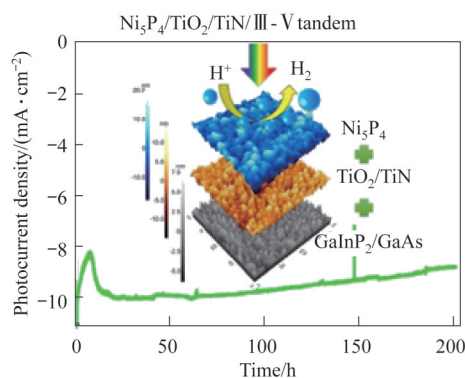
2.2.1 光电极放大效应 当光电极从实验室常见的小面积(如 1 cm^2)放大到实际应用所需的大面积(如 100 cm^2 或更大)时,其单位面积的性能(如光电流密度、效率)往往会显著下降。主要原因分为以下几个方面。电荷传输效率下降,在放大的电极上,光生电荷需要传输更长的距离才能到达背接触并被导出。薄膜材料本身具有的横向电阻会导致显著的电压降(IR降)。传输距离越长,能量损耗越大,导致实际用于驱动水分解反应的有效偏压降低。由于传输路径变长,电荷在体相材料内或在其与电解质/基底界面处发生复合的概率大大增加,导致能被收集利用的电荷数量减少。质量传输限制加剧,在大面积电极表面进行高速率的水分解反应时,需要快速、均匀地为电极表面提供反应物(水分子、 OH^- 等),并及时移走产生的气泡(氧气或氢气)^[112]。附着在电极表面的气泡会阻挡光线并覆盖

催化活性位点。另外,大量气泡的存在会改变局部电解液的导电性,增加系统的总电阻。小面积光电化学-光伏器件的效率主要由光电极、表面助催化剂和光伏电池的性能决定^[113]。然而,对于大面积光电化学-光伏系统,诸如电极和电解质导电性、光电极均匀性、pH梯度以及气体气泡引起的光散射等因素可能主导器件的整体性能。

2.2.2 光电极稳定性挑战 光电极在放大过程中常常伴随稳定性的下降。电流密度分布不均与局部“热点”形成是稳定性下降的主要原因。在放大的光电极上,电流会优先选择电阻最小的路径。这导致电极边缘、引线连接点附近的局部电流密度远高于电极的平均电流密度。这些高电流密度区域会以远超设计值的速率进行反应,导致局部温度急剧升高(形成“热点”),并可能引发不可逆的材料降解,如光吸收层的腐蚀、催化剂的脱落或溶解。在小面积实验中,电流分布相对均匀,不易形成破坏



(a) GaAs人造箔示意图及长期稳定性

(b) $\text{Ni}_3\text{P}_4/\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{GaInP}_2/\text{GaAs}/\text{Au}$ 光电阴极析氢稳定性

(c) 中石油深圳院平方米级光电制氢装置

图9 光电催化水分解制氢长期耐久性研究^[110-111]Fig.9 Long-term durability study of photoelectrocatalytic water splitting for hydrogen production^[110-111]

性的热点,因此,材料表现出更好的稳定性^[114]。另外,气泡动力学与物理应力是造成稳定性下降的主要因素,大面积电极上会同时产生大量氧气/氢气气泡。如果气泡不能及时脱离电极表面,会相互聚集形成更大的气泡层。气泡的生成、长大和脱离过程会对电极材料(尤其是纳米结构的薄膜)产生持续的机械应力,长期作用下可能导致薄膜破裂、起泡或从基底上剥离。附着的气泡阻挡了光线并覆盖了催化活性位点,导致被屏蔽区域不产生活性,而周围未屏蔽区域则被迫承担更高的电流密度,加速了该区域的衰减。光电极材料的缺陷密度同样不可忽视,在小面积制备时,容易获得均匀、致密、缺陷少的薄膜。而当面积放大时,制备工艺的微小波动会被放大,导致薄膜可能出现针孔、裂纹或厚度不均等问题。针孔和裂纹会暴露底层材料(如导电基底)到电解液中,形成局部的 galvanic 腐蚀电池,加速该点的腐蚀,并最终导致整个薄膜的失效。

2.2.3 反应器设计与系统集成难题 反应器设计首先要确保光照的均匀性。在实验室,氙灯提供的模拟太阳光可以均匀地照射 1 cm^2 的电极。但在平

方米级别的反应器中,确保每个区域的光强一致存在一定的困难。户外条件下,太阳光本身是平行光,但大气条件、每日/季节变化都会影响均匀性。另外,一天当中太阳光线的移动同样会影响均匀性。质量传输与气泡管理是反应器设计时需要特别关注的,规模化反应会产生大量的氢气和氧气气泡。如果气泡不能迅速从电极表面脱离,会严重屏蔽活性位点、增加溶液电阻并阻挡光线。在同一个电解池中,氢气和氧气的物理隔离至关重要。微米级的气泡可能穿过隔膜,导致产物混合,不仅降低纯度,更会形成爆炸性混合物,带来严重安全隐患。隔膜本身也会增加系统的电阻和成本。需要确保电解液在巨大的电极表面能充分、均匀地流动,为反应持续提供水分子/氢氧根离子,并带走反应热。太阳光中不能被利用转化为化学能的能量会转化为热。在规模化系统中,热量积聚会导致电解液温度升高^[115],可能加速材料腐蚀、改变反应动力学,甚至导致催化剂失活。因此,需要设计有效的冷却系统,确保反应体系中温度的相对恒定。

系统集成方面,单个 PEC 器件的电压较低(通

常 $<2\text{ V}$),但为了获得可观的产氢速率,需要极大的工作电流。在大电流下,系统中任何微小的电阻(如导线、连接点、电解液)都会造成巨大的欧姆损失(I^2R 损失),显著降低系统效率。模块化与串联/并联设计同样影响系统的效率。在串联系统中,将多个单元串联以提高总电压,但其中一个单元因阴影、污染或本身性能衰减而失效,会产生类似“木桶效应”,使整个电路失效。在并联系统中,将多个单元并联以获得大电流,但需要确保各支路性能高度一致,否则电流会涌向电阻最小的通路,造成局部过载。在光伏-光电催化系统的设计时,需要精心设计光伏电池的类型和连接方式,使其电流-电压输出特性与光电极器件的需求达到最佳匹配,这在太阳光强不断变化的条件下极具挑战。太阳能是间歇性的(昼夜、阴晴),这会导致系统频繁启停和工况剧烈变化,对材料的机械和化学稳定性构成严峻考验。

2.2.4 材料成本与经济性障碍 高性能的光电极材料规模化制备复杂且昂贵。目前文献报道的具有较好性能的光电极材料(如 W/BiVO_4 、 BaTaO_2N 等)通常需要复杂的合成工艺。为了提升电荷分离效率和反应动力学,光电极表面通常需要负载助催化剂(如金属羟基氧化物)^[116]。另外,对贵金属或稀缺元素助催化剂的依赖较强,光电催化体系里一般采用铂电极为对电极,金属铂储量低、价格昂贵,是推高系统成本的主要因素之一。基底与封装材料要求较为苛刻,为实现规模化,光电极需要与大面积导电基底结合。这些基底必须兼具高导电性、耐腐蚀性和一定的机械强度,常用的钛材成本不菲^[117]。此外,反应器的光学窗口、密封材料需要长期耐受强光照射和电解液腐蚀,满足这些特殊要求的材料(如特种玻璃、氟聚合物)成本也较高。如表3量化当前规模化制氢技术路线原料/能源、核心装备、催化剂/耗材更换、维护费用等成本占总投资比例。从经济性来看,光电催化制氢在能耗成本上具备明显优势,但受限于光电极与反应器材料的高成本,现阶段单位制氢投资显著高于传统电解水。未来通过非贵金属助催化剂替代、大面积低成本光电极制备、简化封装工艺等手段,可大幅降低材料与设备支出,提升光电催化制氢的产业化竞争力。

2.2.5 综合价值和前景展望 工业级PEC制氢的核心瓶颈集中在效率、稳定性、成本的优化,工程放

大与制造鸿沟,产物分离与系统集成短板,以及标准与产业链缺失四大维度。未来5~10年将是从中试到规模化示范的关键窗口期,突破方向需围绕“材料降本增稳、器件工程化、系统集成与智能调控、标准与生态构建”协同推进,最终在分布式制氢、海水原位制氢及工业耦合场景形成差异化竞争力。基于此,未来研究突破方向可从全光谱响应光电极材料创新、非贵金属单原子/团簇助催化剂替代、抗光腐蚀与原位自修复界面设计、高通量计算与AI加速材料开发落实。

3 结 论

“碳中和”背景下,光电催化水分解制氢技术展现出极大的优势。该技术从基础研究到规模化应用探索取得了巨大进展。光电极的基础研究方面包含了结构化设计、缺陷调控、异质结构建等。通过上述改性策略,光电极的光电转换效率有了显著提升。规模化制备方面包含喷雾热解、原位燃烧、连续离子层吸附反应等新工艺。基于上述新工艺,研究者制备了平方米级的光电极材料。性能评价方面,光伏-光电催化系统设计,使太阳能-氢能的转化效率突破2%。

但是光电催化水分解制氢技术的工业化仍然面临很多问题。首先,规模化的光电催化水分解系统需要高效且稳定的光电极。所需的光电极材料要具有宽光谱吸收、高效的电荷分离与传输、快速的水分解动力学、抗腐蚀性以及良好的亲水性以利于气泡脱离。目前,单一光电极很难实现上述要求。另外,电极材料的规模化制备须方法简便、成本低廉。目前,文献报道的光电催化水分解装置通常在 1 m^2 及以下,与工业化应用的规模相差较大。光电极的放大效应可能成为制约效率的重要因素。

未来,应该开发更为廉价高效的光电极材料以及规模化光电极制备新工艺。光电催化反应器的设计应注重太阳光波动规律,物料高效传输,热管理,以及氢/氧高效分离。发展模块化、可扩展的标准化组件将成为趋势。同时,通过数字化工具进行系统布局优化,并实现全流程的自动化智能运维,是降低运营成本、提升安全性的必由之路。另外,必须更加紧密地结合技术经济分析和全生命周期评估。不仅要计算设备的初始投资,还要综合评估

表3 规模化制氢成本构成表

Table 3 Cost composition table of large-scale hydrogen production

技术路线	原料/能源占比	核心设备占比	催化剂/耗材更换	维护费用占比	制氢成本综合对比/(元·(kg H ₂) ⁻¹)	成本敏感因素
煤制氢	煤炭 占总投资 40%~50%， 氧气 占总投资 25%	气化炉 占总投资 60%	气化炉催化剂年换 2~3 次	总投资 3%~5%	8~15	煤价(41%)、设备折旧
工业副产氢	原料气净化 占 总 投 资 30%~40%	—	吸附剂 3~5 年更换	总投资 2%	4~12	原料气价格、提纯工艺
碱性电解水(以内蒙古华电达茂旗风光制氢一体化项目为例)	绿电 电力, 约 占 总 投 资 10%	约占总投资 32%, 碱性电解槽 11 套及气液分离装置	碱性电解槽采用非贵金属催化剂(镍基为主), 每 8~12 个月需部分更换, 依托区域产业配套实现催化剂本地化供应, 约 占 总 投 资 15%	总投资 18%	12 以下	电价, 设备规模化加工、非贵金属催化剂优化、维护流程标准化 ^[118]
PEM 电解水(以鹭岛中标华电调兵山项目为例)	绿电 电力, 占 总 投 资 14%	占总投资 42%, 含鹭岛氢能 PEM 电解槽(核心装备)、风电组件、气液分离装置, 占设备成本的 75%	核心为贵金属催化剂(铱基为主), 搭配改性钛极板(降低材料成本), 每 6~8 个月需部分更换, 依托鹭岛氢能技术优势优化催化剂负载量, 降低单位制氢催化剂消耗, 约占 18%	总投资 5%~7%	15~30	电价、非贵金属催化剂替代、钛极板技术优化 ^[119-121]
光解水(以攀枝花项目为例进行分析)	少量设备启动、控制系统供电, 占总投资 3%	含聚光系统、聚光制氢反应器、气液分离装置, 占设备成本的 75%, 约 占 总 投 资 38%	核心为多面体钛酸镱光催化剂, 搭配少量贵金属助催化剂(Pt、CoO _x), 依托攀枝花钛矿资源形成产业链, 每 6~12 个月需部分更换, 约 占 总 投 资 18%	总投资 17%	16~21	项目一期综合制氢成本, 二期通过规模化扩容、催化剂优化, 目标将成本降至 16 元·(kg H ₂) ⁻¹ 以下, 核心降本方向为催化剂与设备成本 ^[122]
光电解水(以中石油深圳院研制出的国内首套平方米级光电制氢装置应用为例)	太阳能(核心)+辅助偏压能耗, 占总投资 7%	总投资 45%, 含平方米级光电制氢面板(核心装备)、光电极组件、反应模块, 占设备成本的 80%	核心为钨酸铈光阳极催化剂, 搭配稀土掺杂二氧化钛基光催化材料, 阴极选用低成本商用镍网, 每 8~12 个月需部分更换, 约 占 总 投 资 17%	总投资 8%~11%	18~23	光电极批量化制备、催化剂性能优化、装置模块化扩容 ^[123]

材料成本、能耗、系统寿命、维护费用及环境效益, 以明确降本关键点并指导研发方向。

参考文献

[1] Xiao Y Q, Fu J, Pihosh Y, et al. Interface engineering for photoelectrochemical oxygen evolution reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2025, **54**(3): 1268–1317.

[2] Zoback M, Smit D. Meeting the challenges of large-scale carbon storage and hydrogen production[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, **120** (11): e2202397120.

[3] Bora L V, Bora N V. Photoelectrocatalytic water splitting for efficient hydrogen production: a strategic review[J]. Fuel, 2025, **381**: 133642.

[4] Li Y R, Li S T, Huang H W. Defective photocathode: fundamentals, construction, and catalytic energy conversion[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(48): 2304925.

[5] Navarrete-Cevallos L E, Vargas R, Espinoza-Montero P J. Fundamentals and environmental applications of bismuth vanadate through photoelectrocatalysis[J]. NPJ Clean Water, 2025, **8**: 87.

[6] Li Y M, Xiao Y Q, Wu C H, et al. Strategies to construct n-type Si-based heterojunctions for photoelectrochemical water oxidation [J]. ACS Materials Letters, 2022, **4**(5): 779–804.

[7] Li Z H, Luo L, Li M, et al. Photoelectrocatalytic C—H halogenation over an oxygen vacancy-rich TiO₂ photoanode[J]. Nature Communications, 2021, **12**: 6698.

- [8] Han Y D, Wu J, Li Y, et al. Carbon dots enhance the interface electron transfer and photoelectrochemical kinetics in TiO₂ photoanode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **304**: 120983.
- [9] Kim K H, Choi C W, Choung S, et al. Continuous oxygen vacancy gradient in TiO₂ photoelectrodes by a photoelectrochemical-driven “self-purification” process[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(7): 2103495.
- [10] Han J L, Wang G F, Hu X, et al. Breaking the humidity barrier: ALD-engineered Pt-WO₃ photoelectrode for ultra-stable photo-assisted Li-O₂ batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2025, **37**(22): 9193–9203.
- [11] Wang Y Q, Xuan K, Sun S Z, et al. WO₃-doped TiO₂ on foam electrodes for efficient photoelectrocatalytic capture of U(VI) from radioactive wastewater: synergistic performance and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, **712**: 140078.
- [12] Shao M S, Hou S S, Li X, et al. Dual-channel charge manipulation for enhancing charge separation and transfer kinetics in BiVO₄ photoanodes[J]. *ACS Catalysis*, 2026, **16**(4): 4017–4027.
- [13] Liu H J, Cong H W, Yang G J, et al. Surface hole polaron site tuning governs charge carrier separation in BiVO₄ photoanodes[J]. *Nature Communications*, 2026, **17**: 2562.
- [14] Kim C H, Lee C H, Lee M, et al. Hydrated CO₂-mediated redox chemistry for biophotoelectrocatalytic oxyfunctionalization of C—H bonds[J]. *Nature Synthesis*, 2026: 1–9.
- [15] Si S H, Mao Y Y, Liu Y G, et al. Selective photoelectrochemical synthesis of adipic acid using single-atom Ir decorated α -Fe₂O₃ photoanode[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 5128.
- [16] Lu C, Jiang Z H, Xu J B, et al. *In situ* observed local structural distortions boost solar water splitting in hematite[J]. *ACS Catalysis*, 2025, **15**(21): 18416–18425.
- [17] Liu Y, Zhang Y W, Wang Y C, et al. Approaching theoretical limit of Ta₃N₅ photoanode *via* photothermal-accelerating kinetics with full-spectrum utilization[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, **8**(3): e12868.
- [18] Zhang B B, Fan Z Y, Chen Y T, et al. Enhanced spatial charge separation in a niobium and tantalum nitride core-shell photoanode: *in situ* interface bonding for efficient solar water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(36): e202305123.
- [19] Zhang B B, Fan Z Y, Li Y B. Engineering tantalum nitride for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Science China Chemistry*, 2024, **67**(7): 2171–2180.
- [20] Jung C, Lee J, Heo S H, et al. Scalable ternary logic device based on TeO₂/IGTO heterojunction transistor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(44): 2501834.
- [21] Wei P C, Wen Y, Lin K F, et al. 2D/3D WO₃/BiVO₄ heterostructures for efficient photoelectrocatalytic water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(54): 27506–27515.
- [22] Wang L Q, Xu Z P, Kuo C H, et al. Stabilizing low-valence single atoms by constructing metalloid tungsten carbide supports for efficient hydrogen oxidation and evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(42): e202311937.
- [23] Jiang L, Zhang J, Chen J W, et al. What limits the stability performance of polymeric carbon nitride photoanode for photoelectrochemical water splitting[J]. *Small*, 2024, **20**(52): 2403636.
- [24] Bolton J R, Strickler S J, Connolly J S. Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water[J]. *Nature*, 1985, **316**(6028): 495–500.
- [25] Seitz L C, Chen Z B, Forman A J, et al. Modeling practical performance limits of photoelectrochemical water splitting based on the current state of materials research[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(5): 1372–1385.
- [26] Zhang B B, Zhu Z L, Cai J Z, et al. HAXPES-guided buried interface engineering enables low-onset-potential Ta₃N₅ photoanodes[J]. *Nano Letters*, 2026, **26**(3): 1027–1034.
- [27] Luo H L, Liu Z X, Lv H F, et al. Efficient and stable n-type sulfide overall water splitting with separated hydrogen production[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 8786.
- [28] Chen H, Huang D Y, Zhang Z R, et al. All-optical modulated bidirectional responsive synaptic devices: materials, mechanisms, and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2026, **14**(7): e03737.
- [29] Rath B B, Stemmler F, Olbrich J, et al. Insights into decoupled solar energy conversion and charge storage in a 2D covalent organic framework for solar battery function[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(22): 18492–18503.
- [30] Kim S, Jang J W. Recent advances in metal-organic halide perovskite-based photoelectrodes for efficient solar-driven H₂ production[J]. *Artificial Photosynthesis*, 2026: aps.5c00027.
- [31] Zhang N, Xing Z P, Li Z Z, et al. Sulfur vacancy engineering of metal sulfide photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Chem Catalysis*, 2023, **3**(1): 100375.
- [32] Yang T X, Sun M L, Pang Q, et al. Phase-segregation engineering of binary metal selenide heterojunctions on 3D N-doped carbon cubes: boosting carrier transport *via* electron-rich field for high-performance photovoltaics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **33**: e31713.
- [33] Hu Z Z, Chai Y D, Zhang H Y, et al. Unveiling the role of artificial Z-scheme charge transfer mechanism in mimic natural O₂-TiO₂//Cu₂O photoelectrochemical system for efficient and stable water purification[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **368**: 125124.
- [34] He B, Cao Y, Lin K J, et al. Enhanced bulk and interfacial charge transfer in Fe:VOPO₄ modified Mo:BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water splitting[J]. *eScience*, 2025, **5**(1): 100242.
- [35] Yang H, Zhou D, Tian K G, et al. Dual-hole extraction strategy promotes photoelectrochemical water splitting of bismuth vanadate photoanode[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, **77**: 236–249.
- [36] Rettie A J E, Lee H C, Marshall L G, et al. Combined charge carrier transport and photoelectrochemical characterization of BiVO₄ single crystals: intrinsic behavior of a complex metal oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(30): 11389–11396.
- [37] Liu S J, Gao R T, Zhang R A, et al. Tungsten induced defects control on BiVO₄ photoanodes for enhanced solar water splitting performance and photocorrosion resistance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **298**: 120610.
- [38] Zhao Y P, Zhang L C, Liu H, et al. Short-range ordered dual-elemental doped hematite photoanodes for enhanced

- photoelectrochemical water splitting[J]. ACS Nano, 2026, **20**(5): 4267–4278.
- [39] Li C Q, Yang N, Song K P, et al. Interfacial d-band center modulation *via* Si–Ir coupling enables efficient and durable acidic solar water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, **65**: e24928.
- [40] Yu Z S, Wei Y, Zhao F, et al. Dual modulation of d–p orbital hybridization and dipole field in cobalt–porphyrin polymer catalysts *via* substituent engineering for enhanced BiVO₄ photoanode performance[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, **386**: 126441.
- [41] Li Q, Zhang D Y, Jiang W C, et al. Enhancing performance of photoanodes with a dual–redox mediator for photoelectrocatalytic water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2026, **16**(9): e04315.
- [42] Zhao B, Zhang B B, Li S L, et al. Activating NiFe catalysts decorated hematite photoanodes *via* simultaneous phospho–sulfurization for efficient and stable solar water splitting[J]. Samll, 2026, **13**: e11623.
- [43] Xing X S, Gao Q Y, Zhou Z Y, et al. Synergistic Ni–O–Fe coupling and –OH functionalization to boost carrier transport in hematite photoanodes[J]. Nano Research, 2026, **19**(3): 94908351.
- [44] Jahangir T N, Ashraf M, Abdel–Azeim S, et al. Cobalt–based molecular catalysts designed for significantly enhanced low–bias photoelectrochemical water oxidation over BiVO₄[J]. ACS Catalysis, 2026, **16**(1): 356–369.
- [45] Song K, Hou Y, Wang L, et al. Interfacial modulation of BiVO₄ photoanodes with SnO₂ quantum dots and FeOOH for efficient solar–driven water oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, **14**(3): 1894–1907.
- [46] Liu G J, Ye S, Yan P L, et al. Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2016, **9**(4): 1327–1334.
- [47] Jeon T H, Moon G H, Park H, et al. Ultra–efficient and durable photoelectrochemical water oxidation using elaborately designed hematite nanorod arrays[J]. Nano Energy, 2017, **39**: 211–218.
- [48] Li X L, Wang Z L, Sasaki A, et al. Oxygen vacancy induced defect dipoles in BiVO₄ for photoelectrocatalytic partial oxidation of methane[J]. Nature Communications, 2024, **15**: 9127.
- [49] Tian K G, Jin L J, Mahmood A, et al. Lattice distortion promotes carrier separation to improve the photoelectrochemical water splitting performance of bismuth vanadate photoanode[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(51): 2410548.
- [50] Peerakiatkhajohn P, Yun J H, Chen H J, et al. Stable hematite nanosheet photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. Advanced Materials, 2016, **28**(30): 6405–6410.
- [51] Wang S C, He T W, Chen P, et al. *In situ* formation of oxygen vacancies achieving near–complete charge separation in planar BiVO₄ photoanodes[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(26): 2001385.
- [52] Xin Y L, Tian J, Xiong X Q, et al. Enhanced photocatalytic efficiency through oxygen vacancy–driven molecular epitaxial growth of metal–organic frameworks on BiVO₄[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(9): 2417589.
- [53] Wang Z L, Mao X, Chen P, et al. Understanding the roles of oxygen vacancies in hematite–based photoelectrochemical processes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, **58**(4): 1030–1034.
- [54] Liu B Y, Wang X, Zhang Y J, et al. A BiVO₄ photoanode with a VO_x layer bearing oxygen vacancies offers improved charge transfer and oxygen evolution kinetics in photoelectrochemical water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(10): e202217346.
- [55] Wang J K, Muhammad N, Chuai Z J, et al. Photothermal CuS as a hole transfer layer on BiVO₄ photoanode for efficient solar water oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(33): e202507259.
- [56] Chu S, Vanka S, Wang Y C, et al. Solar water oxidation by an InGaN nanowire photoanode with a bandgap of 1.7 eV[J]. ACS Energy Letters, 2018, **3**(2): 307–314.
- [57] Kim E, Kim S, Choi Y M, et al. Ultrathin hematite on mesoporous WO₃ from atomic layer deposition for minimal charge recombination[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(30): 11358–11367.
- [58] Lee D, Kvit A, Choi K S. Enabling solar water oxidation by BiVO₄ photoanodes in basic media[J]. Chemistry of Materials, 2018, **30**(14): 4704–4712.
- [59] Chen J L, Wang H, Zhang Z Q, et al. Ultrathin HNb₃O₈ nanosheets with oxygen vacancies for enhanced photocatalytic oxidation of amines under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(10): 5493–5503.
- [60] Guo S T, Tang Z Y, Du Y W, et al. Chlorine anion stabilized Cu₂O/ZnO photocathode for selective CO₂ reduction to CH₄[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, **321**: 122035.
- [61] Ma Y Y, Li L, Jiang Y F, et al. Promoting photon–generated carrier separation *via* a type–II Cu₂O@MOF heterojunction cathode for photo–rechargeable zinc–ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, **709**: 139949.
- [62] Wu H, Si S H, Wang H T, et al. Engineering bilayer tandem catalysts on Si–based photocathodes for high–performance CO₂ reduction to produce methane[J]. Advanced Materials, 2026, **15**: e18249.
- [63] Zou Y X, Gong X J, Zhao W L, et al. Efficient C–N coupling *via* oxidation state inversion in asymmetric copper–zinc amorphous–like atomic clusters driving photoelectrocatalytic urea synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(46): e202517559.
- [64] Wang Q, Liu H, Fan C M, et al. Synergistic surface and interface engineering of porous CuBi₂O₄ photocathode for efficient solar water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(41): 2502281.
- [65] Chen C, Wang Y J, Nie C M, et al. Gradient–structuring manipulation in Ni₃S₂ layer boosts solar hydrogen production of Si photocathode in alkaline media[J]. Advanced Energy Materials, 2022, **12**(2): 2102865.
- [66] Cheng J S, Wu L X, Luo J S. Improving the photovoltage of Cu₂O photocathodes with dual buffer layers[J]. Nature Communications, 2023, **14**: 7228.
- [67] Lu Y, Zhong H X, Li J, et al. Sp–carbon incorporated conductive metal–organic framework as photocathode for photoelectrochemical hydrogen generation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(39): e202208163.
- [68] Zhou X, Fu B H, Li L J, et al. Hydrogen–substituted graphdiyne

- encapsulated cuprous oxide photocathode for efficient and stable photoelectrochemical water reduction[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 5770.
- [69] Li Y, Wang K, Huang D W, et al. Cd₃Zn_{1-x}S/Sb₂Se₃ thin film photocathode for efficient solar water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **286**: 119872.
- [70] Guo P, Tang Y H, Cheng J S, et al. Improving Cu₂ZnSnS₄-based photocathodes for solar water splitting *via* SnO₂ overlayers[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(12): 6055–6063.
- [71] Mary A S, Murugan C, Karthick K, et al. Assessing the stability of binary copper oxide photocathodes and augmenting CuO water reduction performance: comprehensive experimental and theoretical study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155692.
- [72] Li C L, He J F, Xiao Y Q, et al. Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(10): 3269–3306.
- [73] Fan W Q, Li C F, Bai H Y, et al. An *in situ* photoelectroreduction approach to fabricate Bi/BiOCl heterostructure photocathodes: understanding the role of Bi metal for solar water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(10): 4894–4903.
- [74] Abbas M, Chen S, Li Z D, et al. Highest solar-to-hydrogen conversion efficiency in Cu₂ZnSnS₄ photocathodes and its directly unbiased solar seawater splitting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17** (1): 257.
- [75] Zhang M M, Xue H, Han X P, et al. Accelerate charge separation in Cu₂O/MoO₃ photocathode for photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **650**: 284–293.
- [76] Guo X T, Gao R T, Ren S J, et al. Direct ammonia and dihydroxyacetone production in an unbiased photoelectrochemical cell[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 6220.
- [77] Fan W J, Zhang B Q, Wang X Y, et al. Efficient hydrogen peroxide synthesis by metal-free polyterthiophene *via* photoelectrocatalytic dioxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(1): 238–245.
- [78] Li J R, Bai J Y, Hu S J, et al. Construction of novel P-Si/TiO₂/HfO₂/MoS₂/Pt heterophotocathode for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Research*, 2024, **17**(5): 4428–4436.
- [79] Song K, Liu H J, Chen B, et al. Toward efficient utilization of photogenerated charge carriers in photoelectrochemical systems: engineering strategies from the atomic level to configuration[J]. *Chemical Reviews*, 2024, **124**(24): 13660–13680.
- [80] Shen Q Q, Xue J B, Li Y, et al. Construction of CdSe polymorphic junctions with coherent interface for enhanced photoelectrocatalytic hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**: 119552.
- [81] Xue J B, Jiang S, Lei C K, et al. Construction of multi-homojunction TiO₂ nanotubes for boosting photocatalytic hydrogen evolution by steering photogenerated charge transfer[J]. *Nano Research*, 2023, **16**(2): 2259–2270.
- [82] Zheng Z B, Ding C Z, Hasan M S, et al. *In-situ* study of photo-rechargeable aqueous zinc-ion batteries with the bifunctional α -MnO₂ photoelectrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(41): 2500182.
- [83] Zhu T T, Gao Y Q, Sun J H, et al. An efficient CuBi₂O₄/nZVI-PEC/PMS system for simultaneous removal of OFL and Cr(VI): synergistic role of S-scheme/ohmic dual junctions and Cu/Fe double active centers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36** (20): e22611.
- [84] Gu H H, Zhang H J, Liang F, et al. Nitrogen vacancy engineering in Cu-doped hollow spherical g-C₃N₄ for superior visible-light photocatalytic degradation of ketoprofen[J]. *Applied Surface Science*, 2026, **723**: 165589.
- [85] Wang Z L, Xiao M, You J K, et al. Defect engineering in photocatalysts and photoelectrodes: from small to big[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, **3**(11): 1127–1136.
- [86] Gao J Q, Xue J B, Shen Q Q, et al. A promoted photocatalysis system trade-off between thermodynamic and kinetic *via* hierarchical distribution dual-defects for efficient H₂ evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 133281.
- [87] Yang J, Deng C Y, Lei Y, et al. Fe-N co-doped BiVO₄ photoanode with record photocurrent for water oxidation[J]. *Angewandte Chemie*, 2025, **137**(4): e202416340.
- [88] Hu C L, Xi Y J, Wu J H, et al. Synergistic enhancement of hematite photoanode water splitting performance *via* interfacial hydrogen bonds and surface state modulation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, **382**: 125929.
- [89] Xu Q, Wang S, Wang Y T, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction *via* S atom-promoted carbon nitride complexed with imidazolium-based ionic liquids: achieving superior selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **367**: 132888.
- [90] Liu K, Guo X, Liu Y, et al. White LED driven {010}-faceted BiVO₄ mediated electron transfer enables efficient peroxymonosulfate activation for norfloxacin degradation[J]. *Advanced Powder Materials*, 2026, **5**(1): 100363.
- [91] Jian Z C, Shi W J, Liu Y F, et al. Accelerating lattice oxygen kinetics of layered oxide cathodes *via* active facet modulation and robust mechanochemical interface construction for high-energy-density sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(16): 7995–8008.
- [92] Liu B Y, Wang X, Zhang Y J, et al. Bismuth vacancies induced lattice strain in BiVO₄ photoanodes boosting charge separation for water oxidation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(17): 2403835.
- [93] Wang Z L, Zhang L, Schüllli T U, et al. Identifying copper vacancies and their role in the CuO based photocathode for water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58** (49): 17604–17609.
- [94] Chen H J, Xu R H, Chen D, et al. Subsurface Mo vacancy in bismuth molybdate promotes photocatalytic oxidation of lactate to pyruvate[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(3): 1977–1986.
- [95] Li Y Y, Zhou H, Cai S H, et al. Electrolyte-assisted polarization leading to enhanced charge separation and solar-to-hydrogen conversion efficiency of seawater splitting[J]. *Nature Catalysis*, 2024, **7**(1): 77–88.
- [96] Guo L J, Chen Y B, Su J Z, et al. Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: a perspective from energy flow and mass flow[J]. *Energy*, 2019, **172**: 1079–1086.
- [97] Guo J, Cheng Z C, Liu J R, et al. Heteroepitaxial strain engineering and interfacial energy transfer boosting optoelectronic properties in C₆₀/WS₂ van der Waals heterostructures[J]. *Advanced Materials*, 2026, **38**(5): e16798.

- [98] Hu Y, Jin Y Z, Gao Y Q, et al. Interface and defect engineering in 3D $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-O}_x/\text{TiO}_2$ to boost simultaneous removal of BPA and Cr (VI) upon photoelectrocatalytic/peroxymonosulfate (PEC/PMS) system[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(3): 2414350.
- [99] Long Z Y, Li Q Z, Zhang C L, et al. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_{3-x}$ S-scheme heterojunctions with amplified internal electric field for boosting photothermal-catalytic activity[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2025, **41**(10): 100122.
- [100] Pan J B, Wang B H, Shen S, et al. Introducing bidirectional axial coordination into BiVO_4 @Metal phthalocyanine core-shell photoanodes for efficient water oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(38): e202307246.
- [101] Pan J B, Shen S, Chen L, et al. Core-shell photoanodes for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(36): 2104269.
- [102] Pan J B, Wang B H, Wang J B, et al. Activity and stability boosting of an oxygen-vacancy-rich BiVO_4 photoanode by NiFe-MOFs thin layer for water oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(3): 1433–1440.
- [103] Qiao F, Qian S, Liu W J, et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}$ microstructure regulation towards high efficiency photocatalytic hydrogen production and its theoretical mechanism analysis[J]. *CrystEngComm*, 2023, **25**(35): 4939–4945.
- [104] Suzuki H, Okada Y, Kise S, et al. Core-shell structured cocatalysts for enhancing redox-mediated Z-scheme photocatalytic water splitting and producing H_2 and O_2 separately [J]. *ACS Catalysis*, 2025, **15**(6): 4870–4879.
- [105] Nishiyama H, Yamada T, Nakabayashi M, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100 m^2 scale[J]. *Nature*, 2021, **598**(7880): 304–307.
- [106] Vilanova A, Dias P, Azevedo J, et al. Solar water splitting under natural concentrated sunlight using a 200 cm^2 photoelectrochemical-photovoltaic device[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, **454**: 227890.
- [107] Ahmet I Y, Ma Y M, Jang J W, et al. Demonstration of a 50 cm^2 BiVO_4 tandem photoelectrochemical-photovoltaic water splitting device[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, **3**(9): 2366–2379.
- [108] Qayum A, Guo M R, Wei J, et al. An *in situ* combustion method for scale-up fabrication of BiVO_4 photoanodes with enhanced long-term photostability for unassisted solar water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(21): 10989–10997.
- [109] Patil Kunturu P, Lavorenti M, Bera S, et al. Scaling up BiVO_4 photoanodes on porous Ti transport layers for solar hydrogen production[J]. *ChemSusChem*, 2024, **17**(2): e202300969.
- [110] Butson J D, Sharma A, Chen H J, et al. Surface-structured cocatalyst foils unraveling a pathway to high-performance solar water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(1): 2102752.
- [111] Hwang S, Gu H F, Young J L, et al. TiO_2/TiN interface enables integration of Ni_3P_4 electrocatalyst with a III–V tandem photoabsorber for stable unassisted solar-driven water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(3): 789–797.
- [112] Liu G Y, Sheng Y, Ager J W, et al. Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water[J]. *EnergyChem*, 2019, **1**(2): 100014.
- [113] 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.
- [114] Ellersdorfer P, Omar A, Taylor R A, et al. Multi-effect distillation: a sustainable option to large-scale green hydrogen production using solar energy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(81): 31491–31505.
- [115] Zhou S H, Chen X M, Zhang X S, et al. Recent progress on organic liquid electrolyte for high-temperature sodium batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(29): 2418784.
- [116] Gai W Z, Deng Z Y. Enhanced hydrogen production from Al-water reaction: strategies, performances, mechanisms and applications[J]. *Renewable Energy*, 2024, **226**: 120397.
- [117] Hassan Q, Sameen A Z, Salman H M, et al. Large-scale green hydrogen production *via* alkaline water electrolysis using solar and wind energy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(88): 34299–34315.
- [118] 包头市发展和改革委员会. 关于内蒙古华电达茂旗风光制氢一体化项目变更的批复 [EB/OL]. [2026–03–14]. http://fgw.baotou.gov.cn/zwgk/zwgk_zxgk/202512/t20251210_717797.html. Baotou Municipal Development and Reform Commission. Approval on the modification of Inner Mongolia Huadian Damao Banner wind-solar hydrogen production integration project[EB/OL]. [2026–03–14]. http://fgw.baotou.gov.cn/zwgk/zwgk_zxgk/202512/t20251210_717797.html.
- [119] 调兵山市华电清洁能源有限公司. 辽宁华电调兵山 45 万千瓦风电制氢耦合绿色甲醇一体化示范项目 220 kV 输电线路工程建设项目环境影响报告表(生态影响类)[EB/OL]. [2026–03–14]. <http://www.tieling.gov.cn/tieling/zwgk/zfxgk/fdzdgknr/zdmsxx/hjbh/jsxmhjzspqkgs/2025111710321956871/2025111710273734459.pdf>. Diaobingshan Huadian Clean Energy Co., Ltd. Environmental impact report form (ecological impact type) of 220 kV transmission line project for Liaoning Huadian Diaobingshan 450 MW wind power hydrogen production coupled green methanol integration demonstration project[EB/OL]. [2026–03–14]. <http://www.tieling.gov.cn/tieling/zwgk/zfxgk/fdzdgknr/zdmsxx/hjbh/jsxmhjzspqkgs/2025111710321956871/2025111710273734459.pdf>.
- [120] 自然资源部中国土地市场网. 辽宁华电(调兵山)绿色氢能示范项目土地挂牌出让公示 [EB/OL]. [2026–03–14]. https://landchina.mnr.gov.cn/land/jggg/gpcr1/202508/t20250826_9965284.htm. China Land Market Network, Ministry of Natural Resources. Public notice on land listing and transfer of Liaoning Huadian (Diaobingshan) green hydrogen energy demonstration project[EB/OL]. [2026–03–14]. https://landchina.mnr.gov.cn/land/jggg/gpcr1/202508/t20250826_9965284.htm.
- [121] 调兵山市采购与招标网. 辽宁华电调兵山 45 万千瓦风电制氢耦合绿色甲醇一体化示范项目厂前区设计优化技术服务预成交公示 [EB/OL]. [2026–03–14]. https://m.chinabidding.cn/dwzbcg_933/zbsx/. Diaobingshan Government Procurement and Tendering Network. Pre-transaction public notice of pre-plant area design optimization technical service for Liaoning Huadian Diaobingshan 450 MW wind power hydrogen production coupled green methanol integration demonstration project[EB/OL]. [2026–03–14]. https://m.chinabidding.cn/dwzbcg_933/zbsx/.
- [122] 四川省公共资源交易信息中心. 攀枝花市光解水制氢项目用

地挂牌出让公告及成交公示 [EB/OL]. [2026-03-14]. <https://ggzyjy.sc.gov.cn/jyxx/002004/002004001/20251208/5DCBC0DD-4863-4A50-BA13-A0A2D09B9F8B.html>.

Sichuan Provincial Public Resources Trading Information Center. Public notice and transaction result of land listing and transfer for Panzhihua photolysis water hydrogen production project[EB/OL]. [2026-03-14]. <https://ggzyjy.sc.gov.cn/jyxx/002004/002004001/20251208/5DCBC0DD-4863-4A50-BA13-A0A2D09B9F8B.html>.

[123] 中国石油天然气集团有限公司. 中国石油成功研制国内首套解耦型平方米级光电制氢装置 [EB/OL]. [2026-03-14]. <https://www.cnpc.com.cn/cnpc/jtxw/202510/f6482f712fa4472f964069e0edf13ace.shtml>.

China National Petroleum Corporation. CNPC successfully develops China's first decoupled square-meter scale photovoltaic hydrogen production device[EB/OL]. [2026-03-14]. <https://www.cnpc.com.cn/cnpc/jtxw/202510/f6482f712fa4472f964069e0edf13ace.shtml>.