

DOI: 10.13208/j.electrochem.151243

Artical ID:1006-3471(2016)03-0219-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(3): 219-230

Http://electrochem.xmu.edu.cn

光助燃料电池的研究进展

张玲玲^{1,2}, 董绍俊^{1,2*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所电分析国家重点实验室, 吉林 长春 130022;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 化石燃料的大量开采和利用所导致的能源与环境问题是当今社会可持续发展必须面对的两大挑战. 燃料电池通过电化学反应将燃料中的化学能直接转化为电能, 是目前清洁高效的可再生能源转化装置. 光助燃料电池将光响应成分引入到燃料电池中, 可以实现光能/电能和化学能/电能的双重转化, 从而有效提高能源利用效率, 是未来能源转化装置的发展方向, 在实际应用方面具有重要意义和广阔前景. 本文对光助燃料电池进行了简要综述, 重点介绍了作者课题组近些年来在该领域的相关研究进展, 总结了目前存在的一些问题, 并对其发展趋势进行了展望.

关键词: 燃料电池; 光电催化; 生物电催化; 能源转化

中图分类号: O646

文献标识码: A

目前, 全球能源需求的87%仍来自于化石燃料如煤、石油、天然气等非可再生资源. 长此以往, 地球上探明的非可再生资源将被耗尽, 能源问题将成为制约国际社会和经济发展的瓶颈. 与此同时, 非可再生资源的粗放式开采也带来了日趋严重的环境污染问题, 对人类的生存环境构成了极大的威胁. 在这种严峻形势下, 开发无污染绿色可再生能源成为保障能源安全, 维持全球经济稳步发展的重要研究课题, 目前世界各国都在致力于环境友好的新型绿色能源的开发和研究.

太阳能是地球上最为丰富的可再生能源. 将太阳能通过光合作用储存, 富集在生物体内的能量称为生物质能, 因此生物质能也是自然界广泛存在的可再生资源. 利用太阳能和生物质能有效的方式之一就是使用燃料电池以电化学方式工作. 燃料电池是通过电化学反应将燃料中的生物质能和化学能直接转化为电能的装置^[1-2]. 在该装置中, 燃料的氧化不经过燃烧过程, 故具有能源转化效率高和环境效益好等优点. 光助燃料电池是一类特殊的燃料电池, 该类电池将光响应组分整合在燃料电池上, 从而实现光能与化学能到电能的同时转化, 可以显著提高电池的输出功率和能源的

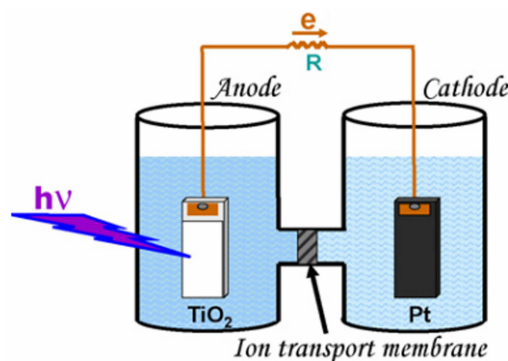


图1 阳极光助燃料电池工作原理示意图^[3]

Fig. 1 The scheme of fuel cell with the photo-assisted anode^[3]

利用率.

提到对太阳光的利用, 最广泛的认识是太阳能电池. 太阳能电池是直接把光能转化成电能的装置, 这一过程可以是光物理变化也可以是光化学反应. 传统硅太阳能电池主要依靠光电效应工作, 以光化学原理工作的太阳称为光伏电池. 光伏电池主要通过光照下半导体中空穴-电子的生成而产生电流, 所以其仅仅将光能转化为电能, 而不涉及其他能源的转化. 与一般的光伏电池不同, 光助燃料电池的本质是发生在电极-溶液界面的光诱导的电

催化反应, 其中除了光诱导的空穴-电子分离反应外, 最重要的核心反应是电化学反应. 电解质溶液传递质子, 外电路传递电子, 从而产生电流. 光助燃料电池的构成一般有(光)阳极、(光)阴极和电池底液三个部分, 两极中至少有一个是光电极. 图1是一种典型的阳极光助燃料电池示意图, 光阳极吸收光子, 表面发生空穴与电子分离, 空穴具有氧化底物的能力, 因而燃料被氧化给出电子, 电子经由外电路到达阴极, 参与到阴极催化的氧化剂还原反应中. 这一电化学氧化还原过程伴随着电子的流动, 即产生电流. 在阴极光助燃料电池中, 光阴极表面产生的光激发电子将氧化剂还原.

在(光)阳极发生氧化反应的燃料不仅可以是常见的各种有机、无机物质, 还可以是污水和其他污染体系中的生物质. (光)阴极反应一般为质子的还原, 质子被还原为分子氢, 氧气被还原为过氧化氢或水. 值得一提的是, 阴极为产氢反应的光助生物燃料电池不仅可以将生物质能转化为电能, 还能实现氢能的存储. 氢能具有清洁、高效和安全等优点, 被认为是绿色无污染新能源. 利用太阳能分解水产氢被认为是目前制备氢气方法中最为绿色环保的一种, 在未来的能源领域具有广阔的应用前景. 电池底液是指溶解有阴极和阳极底物的电解液, 具有一定的离子强度和pH缓冲能力. 如果阴极和阳极催化反应之间相互干扰, 则两极反应需要采用不同的电池底液. 此时, 两极之间需要采用质子交换膜隔开, 即双室燃料电池.

本文主要以作者课题组近几年在光助燃料电池方面的工作为例, 从阳极光助燃料电池、阴极光助燃料电池以及双极光助燃料电池三个方面简要阐述了该领域的研究进展, 总结了目前存在的一些问题, 并对其发展趋势进行了展望.

1 阳极光助燃料电池

在燃料电池的阳极引入具有光电响应的小分子来实现光电催化是最为直接和简单的光阳极构建方式. 卟啉分子是广泛存在于自然界中的一类有机化合物, 在可见光区内吸光度高, 可以作为很好的光收集天线. 此外, 卟啉分子规则的环状排列也使其表现出完美的光能转换性能^[4-6]. 硫堇作为一种光活性小分子, 经常用作光电器件中的电荷载体. 作者将硫堇作为小分子交联剂构建的碳纳米管/硫堇/纳米金自组装多层膜电极对还原性辅酶 I (Reduced Form of Nicotinamide-Adenine Dinu-

cleotide, NADH) 表现出了良好的光电催化能力, 如图2所示^[7]. 硫堇的紫外吸收位于500 nm ~ 600 nm 处, 调节钨灯的光强度可以调控硫堇分子的光伏打效应, 从而调控该多层膜对NADH的催化能力. 在该电极上固定以NADH/NAD⁺为辅酶的葡萄糖脱氢酶构建光生物阳极, 该阳极的光电催化活性也可以通过钨灯光强来调控. 结合一个(碳纳米管/聚赖氨酸/漆酶)_n自组装生物阴极催化氧化还原反应, 构建了一种葡萄糖/空气生物燃料电池, 该电池在30 mmol·L⁻¹的葡萄糖中开路电位为0.7 V, 最大输出功率为329 μW·cm⁻². 较高的输出功率主要归因于多层有序自组装膜中酶的负载量明显提高, 进而大大提高了生物电极的催化能力^[8].

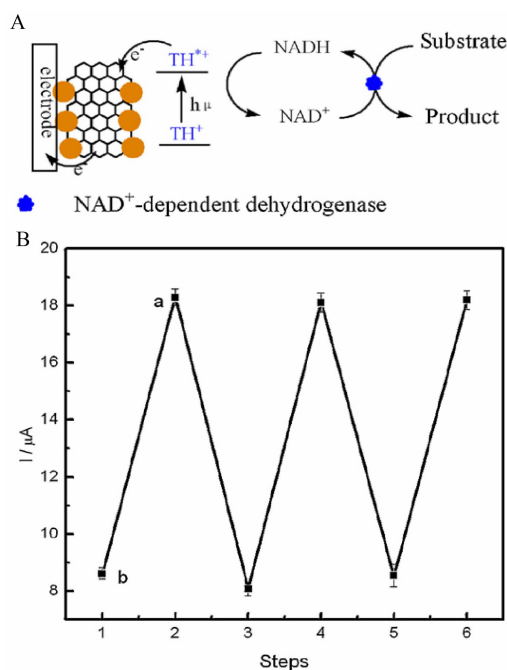


图2 A. 碳纳米管/硫堇/纳米金多层膜光电极催化NADH氧化机理示意图; B. (碳纳米管/硫堇/纳米金)₈光电极在有光照(a)和无光照(b)条件下催化NADH的氧化电流(在电压为0.2 V处)^[7]

Fig. 2 A. The photoelectrocatalysis mechanism of (MWNTs/thionine/AuNPs)_n modified ITO electrode for NADH oxidation; B. The oxidation currents of NADH generated on the (MWNTs/thionine/AuNPs)₈ modified electrode at 0.2 V with (a) and without (b) light irradiation^[7]

除利用光活性小分子外, 阳极光助燃料电池的光阳极通常采用n-型半导体材料及其复合物, 阳极电极电势主要由n-型半导体的Fermi能级决定. 目

前,已报道的光阳极材料有 TiO_2 ^[6,9]、 SnO_2 、 ZnO ^[10-12]、 WO_3 ^[13]和 Fe_2O_3 ^[14-15]等各种形貌的纳米结构及其衍生复合物. 其中, TiO_2 纳米材料的化学性质稳定,易于合成,造价低廉且毒性较低,故研究最为深入和广泛. 在各种报道的 TiO_2 纳米结构中,直接在Ti金属片上采用阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列制备简单,管状结构高度有序,直接在Ti基底上生长使得材料与基底之间的接界电阻很小,故在光电催化^[16-19]、类酶性质^[20]方面比其他结构具有更多的优势.

作者将 TiO_2 纳米管阵列用作光阳极,结合生物阴极(胆红素氧化酶,Bilirubin Oxidase,BOD)固定在修饰有碳纳米管-离子液体复合物(Carbon Nanotubes-Ionic Liquid Composite,CNTs-IL)的玻碳电

极(Glassy Carbon Electrode,GCE)上,记作BOD/CNTs-IL/GCE),构建了一种光助无膜无媒介体葡萄糖-空气生物燃料电池(图3A)^[19]. 在无紫外光照条件下, TiO_2 纳米管阵列作为一种 n -型半导体,其费米能级一般在葡萄糖-二氧化碳电势(-0.42 V)以上,因此葡萄糖的氧化在动力学上是不允许的;而在光照的条件下,光激发空穴可以氧化葡萄糖(图3B),同时产生的光电子通过外电路流向生物阴极BOD/CNTs-IL/GCE进行生物电催化氧还原反应(图3C). 所构建的葡萄糖-空气生物燃料电池在365 nm激光照射,存在葡萄糖的条件下,开路电压为1.0 V,最大输出功率密度为 $47 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,将3个电池串联,作者成功地点亮了一个LED(所需电压约为3 V,图3D). 与传统无光照生物燃料电池相比,

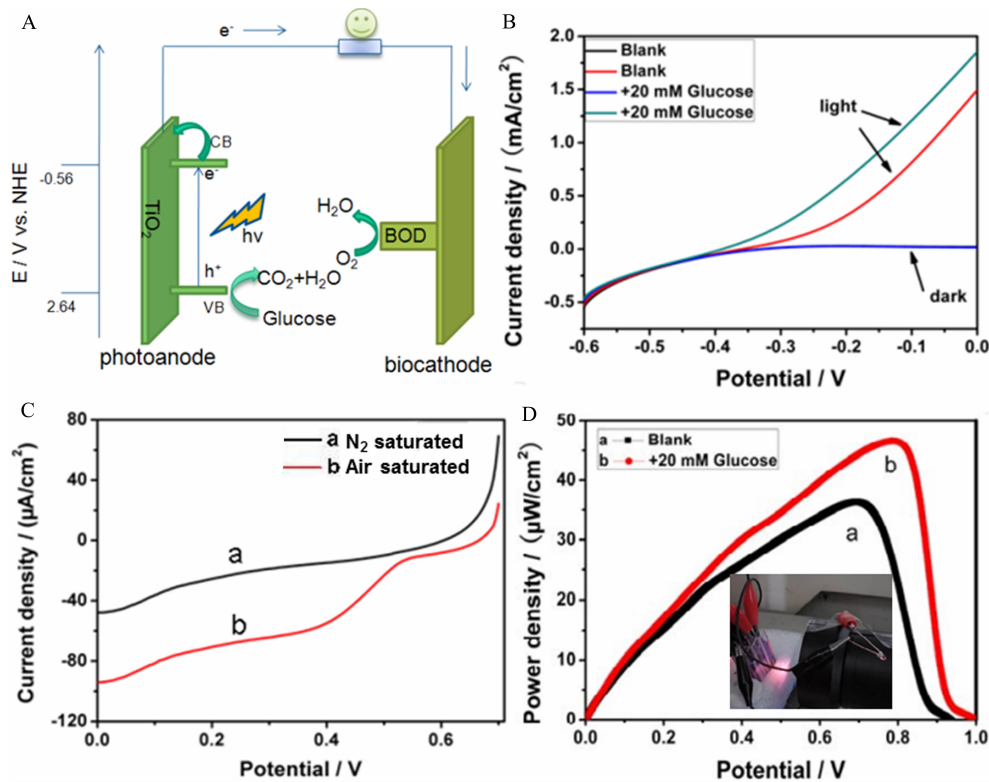


图3 A. 紫外光驱动无膜无媒介体葡萄糖-空气生物燃料电池示意图;B. TiO_2 纳米管阵列光阳极催化 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖的线性扫描伏安曲线;C. 氮气(a)和空气(b)中BOD/CNTs-IL/GCE生物阴极催化氧气还原的线性扫描伏安曲线;D. 基于 TiO_2 纳米管阵列光阳极和BOD/CNTs-IL/GCE生物阴极的葡萄糖-空气生物燃料电池在空白(a)和(b) $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液中的功率-密度曲线(插图:在 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液中,3个电池串联在紫外光的激发下点亮了1个LED)^[19]

Fig. 3 A. General working principle of UV-driven, membraneless and mediatorless glucose/air biofuel cells; B. linear sweep voltammograms (LSVs) collected from TiO_2 nanotube array photoanode in the absence and presence of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ glucose, respectively; C. LSVs of oxygen reduction at BOD/CNTs-IL/GCE in N_2 (a) and air (b); D. Dependence of the power density on the voltage of glucose/air biofuel cell composed of TiO_2 nanotube array photoanode and BOD/CNTs-IL/GCE biocathode in the absence (a) and presence (b) of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ glucose (the inset: photos of lighting a LED with three cells in series in $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ glucose solution)^[19]

该电池的优异性能主要归结于光阳极采用TiO₂纳米管阵列直接光电催化氧化葡萄糖,具有更负的氧化还原电势,故可增大电池的开路电压.此外,TiO₂纳米管阵列光阳极制备简单,无需引入可溶性的媒介体和酶,有效地避免了离子交换膜的使用.

除葡萄糖外,许多其他有机小分子也具有捕获光生空穴的能力,如H₂O₂.由于H₂O₂特殊的价态,其既可以在阳极被氧化为O₂,也可以在阴极被还原为H₂O.因此,在上述工作的基础上,作者又发展了一种光助的无膜H₂O₂燃料电池(图4A)^[21],构建简单,能量密度高^[22-23].光阳极为TiO₂纳米管阵列用于催化H₂O₂的氧化反应,电化学沉积普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)作为阴极催化H₂O₂的还原反应,如图4B所示. PB催化H₂O₂还原的起始电位在0.72 V,且能够适应酸性环境,相比于生物酶阴极(BOD/CNTs-IL/GCE),PB电极的稳定性好,制备简单,成本低廉,避免了使用BOD等生物催化剂和Pt基纳米材料催化剂所带来的稳定性差和高成本等问题.所构

筑的光助无膜H₂O₂燃料电池在紫外光照(365 nm)下,开路电位为0.595 V,最大功率密度达到90 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图4C),数值高于以往所报道的基于非Pt电极的H₂O₂燃料电池^[23-25],这主要归结于在该体系中光能和化学能的共同转化,而且该电池连续运行3 h,稳定性良好.

为进一步提高光助燃料电池的开路电压和功率输出,并拓展燃料电池在污染物去除方面的应用,在上述工作的基础上,作者采用Ag₂O/Ag固态电极替代传统的氧还原阴极构建了另一种新型的光助燃料电池(图5A)^[26].在紫外光照下,光阳极氧化底物(乙醇和H₂O)给出的光生电子经外电路流向固态Ag₂O/Ag阴极,将Ag₂O还原为Ag,待固态电极Ag₂O膜消耗殆尽,再采用恒电位法将Ag重新氧化为Ag₂O,再生的Ag₂O/Ag阴极与TiO₂纳米管阵列光阳极重新结合使光助燃料电池性能得以恢复.这个过程类似于充放电电池的充电/放电过程,因此作者也称这种光助燃料电池为光电化学可充放电

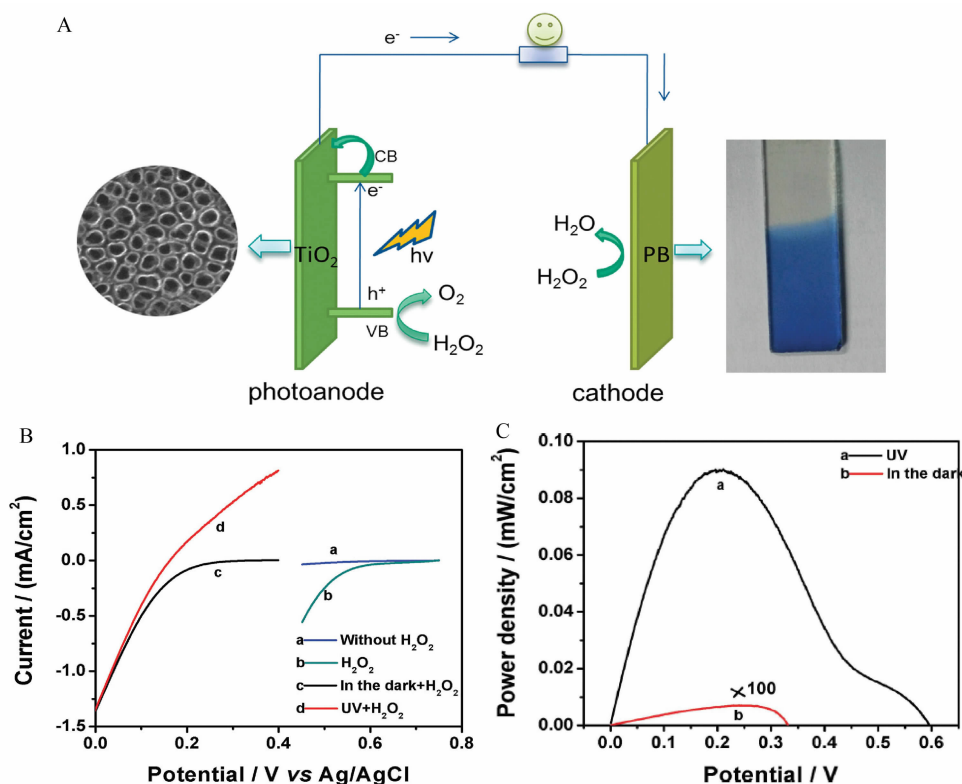


图4 A. 光助无膜H₂O₂燃料电池示意图; B. TiO₂纳米管阵列光阳极和PB/ITO阴极催化的线性扫描伏安曲线; C. 光助无膜H₂O₂生物燃料电池的功率密度曲线^[21]

Fig. 4 A. General working principle of UV-driven, membraneless hydrogen peroxide fuel cell; B. LSVs collected from TiO₂ nanotube array photoanode and PB/ITO cathode; C. Dependence of the power density on the voltage of the UV-driven, membraneless hydrogen peroxide fuel cell^[21]

电池. 采用 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 阴极的优点在于:1) Ag 和 Ag_2O 在水中均以固态形式稳定存在;2) 其标准氧化还原电位(在 $\text{pH} = 14$)是 0.342 V ,与 O_2/OH^- (0.401 V)很接近;3) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 氧化还原对具有可逆的电化学活性,以及低的过电位^[27]. 基于 TiO_2 纳米管阵列光阳极及 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 阴极所构建的光电化学可充放电电池开路电位达 1.10 V ,最大输出功率密度达 $0.94\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图5B),多次充放电循环时电流没有明显的损失(图5C). 利用所构建的电池降解甲基橙(Methyl Orange, MO),在 30 min 内 72.5% 的MO可以被降解(图5D),并且通过多次电化学氧化可以循环降解MO,说明其在污染物降解方面具有潜在的优势.

上述研究结果充分说明, TiO_2 纳米材料(特别是 TiO_2 纳米管阵列)在光助生物燃料电池阳极中发挥着重要的作用. 但是也需要注意到, TiO_2 纳米材料的半导体能带间隙较宽($3.0\sim 3.2\text{ eV}$),只能吸收短波长($< 387\text{ nm}$)的紫外辐射,而辐射到地面的紫

外光只占全部太阳光的 4% ,这极大地限制了太阳能利用效率的提高^[28-29]. 此外, TiO_2 纳米材料中光生电子和空穴复合率高的问题也是不可避免的. 因此,为使 n -型半导体 TiO_2 纳米材料在光助燃料电池方面得到广泛应用,一方面需要对 TiO_2 纳米材料进行改性或修饰,拓宽其在可见光区域的吸收,另一方面,需要积极发展有效的电子-空穴分离技术,提高 TiO_2 纳米材料的对光子的吸收效率和光电催化效率.

除上述两种构建光阳极方法外,人工模拟植物光合作用也是一种有效的方法,如将叶绿体中的类囊体^[30-31]或其中的光系统(Photosystem, PS, 分为PSI和PSII)^[32-35]从植物组织中分离出来,固定在燃料电池的阳极上,太阳光照下催化水的氧化. 如果结合一个氧还原的阴极,则所组装电池在水-氧气-水的循环中即可实现电能的输出. 宏观来看,这种电池有能力在无燃料(水为底物)的情况下将光能直接转化为电能,这对于燃料电池,甚至是整个能

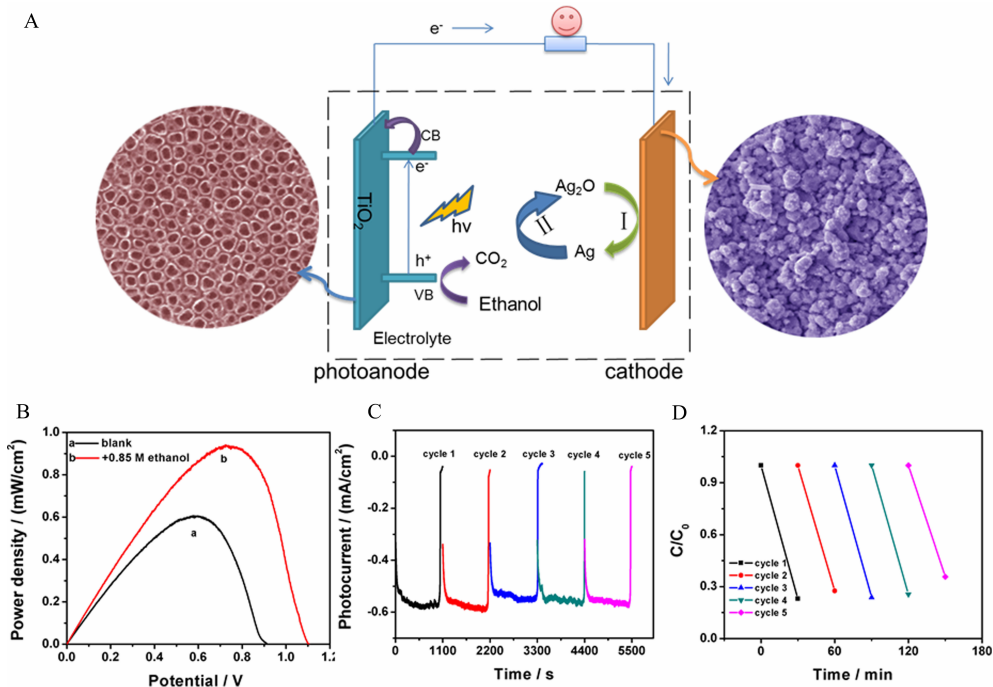


图5 A. 基于 TiO_2 纳米管阵列光阳极和 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 固态阴极的光电化学可充放电电池示意图;B. 电池在无乙醇 (a) 和含 $0.85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇(b)的 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 中功率密度随电位变化曲线;C. 电池在含 $0.85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇的 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 中放电的循环稳定性;D. 该光电化学可充放电电池循环降解甲基橙的动力学曲线^[26]

Fig. 5 A. General working principle of the photoelectrochemical battery based on TiO_2 nanotube array photoanode and $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ solid cathode; B. Dependence of the power density on the battery voltage in $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ without (a) and with (b) $0.85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol; C. Cyclic stability of the photoelectrochemical battery in $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ containing $0.85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol; D. Cyclic dynamic curves of methyl orange photodegradation by the photoelectrochemical battery upon UV illumination^[26]

源转化领域都具有非常重要的意义^[33].

2 阴极光助燃料电池

与光阳极类似,光助燃料电池的光阴极也常常采用半导体材料,特别是 p 型半导体材料^[36-38].燃料电池阴极的主要作用是接受外电路来的电子,将氧气或质子还原,这就要求阴极催化剂具有优异的电子捕获能力.具体地,即要求 p 型半导体光阴极的导带电势足够低,电子传输足够快,使光生电子具有较强的还原能力,及时参与反应被消耗掉.常见的 p 型半导体包括无机氧化物纳米材料(如 Cu_2O ^[13, 39-41]、 NiO ^[42-45]、 BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)及其复合物^[46-48]等)和有机导电聚合物半导体(如聚吡咯^[49],聚噻吩及其衍生物^[50-52]等). Cu_2O 是一种廉价、丰富且性能优异的 p 型直接带隙半导体,禁带宽度 $1.9 \sim 2.2 \text{ eV}$,迁移率高,光电性能优异,可广泛应用于光阴极材料. NiO 制备过程温和,化学稳定性较好,无污染,是性能优良的 p 型氧化物半导体材料.当然,许多金属硫化物如 NiS 、 CoS 等也是具有高催化性能的 p 型半导体材料. BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)是近几年快速发展起来的一种新型 p 型半导体,其独特的二维层状晶体结构有利于光生电子-空穴对的分离,且能带间隙较小,已经被广泛应用于光催化和太阳能转换领域^[46, 53-54].对于有机聚合物 p 型半导体材料,最受人瞩目的即为聚噻吩及其衍生物,其独特的光伏性质使其广泛地应用于聚合物太阳能电池和染料敏化太阳能电池中^[55-59].除此之外,聚噻吩本身还具有电催化氧化还原活性,可用作燃料电池的阴极材料^[60].综上 p 型半导体性质和电催化活性,聚噻吩有望成为一类高效的燃料电池光阴极催化剂.

作者采用原位电聚合的方法制备了聚三联噻吩(Polyterthiophene, pTTh),该材料在可见光 $400 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ 范围内有较强吸收.以pTTh为催化剂的光阴极对氧还原反应表现出明显的可见光增强电催化活性(图6A).在生物阳极,作者将葡萄糖氧化酶(Glucose Oxidase, GOD)固定在四硫富瓦烯(Tetrathiafulvalene, TTF)-有序介孔碳(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)复合材料上催化葡萄糖氧化.所组装的小型化可见光增强生物燃料电池在 $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照下,开路电压为 0.50 V ,最大输出功率为 $23.65 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,是无光照条件下功率输出的22倍(图6B).针对这一现象,作者对该电池工作机理进行了推测.如图6C所示,没有光照时,电子在pTTh表面与 O_2 反应将其还原.由于经外电

路到达阴极的电子处于相对较低的能级,因此氧还原反应的过电位较高,速率较低.有可见光照时,pTTh作为一种 p 型有机半导体,发生空穴和光生电子的分离.由外电路来的电子与价带的空穴结合,而导带的光生电子能级较高,可以有效地参与到氧还原反应,促进过电位的降低和催化电流的增加.相比于上文提到的单纯紫外光助燃料电池

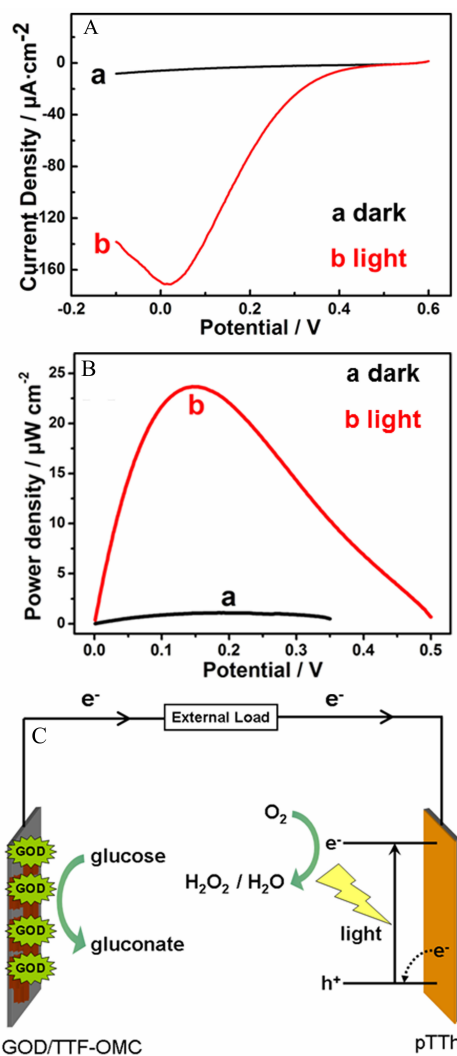


图6 A. pTTh光阴极在无光照(a)和可见光照下(b)催化氧还原的极化曲线;B. 所组装小型化可见光增强生物燃料电池在无光照(a)和可见光照下(b)的功率输出曲线;C. 可见光增强生物燃料电池工作机理示意图^[61]

Fig. 6 A. LSVs of oxygen reduction at pTTh photocathode without (a) and with (b) visible light illumination; B. Dependence of the power density on the voltage of the miniature, visible light enhanced glucose/air biofuel cell; C. Principle of the visible light enhanced glucose/air biofuel cell^[61]

池,本工作中使用的可见光,一方面拓展了光吸收的范围,提高了光能利用率,另一方面可见光可以有效避免对生物分子的损伤,因而具有更为广泛的应用空间^[61].

3 双极光助燃料电池

上述研究结果均表明光能的引入对于燃料电池性能的提高有很大促进作用,但同时作者注意到,光响应单电极对于燃料电池的性能提高还是有限.为进一步利用多能源提高转化效率,研究者尝试在燃料电池的两极(阳极和阴极)均采用光响应电极以发展双极光助燃料电池.

在上述pTTh阴极光助生物燃料电池的研究基础上,作者采用一种光生物阳极乙醇脱氢酶(Alcohol Dehydrogenase, ADH)负载在MESO-四(4-羧基苯基)卟吩(Meso-Tetra(4-carboxyphenyl)porphine, TCPP)/TiO₂纳米管(TiO₂ Nanotubes, TiO₂ NTs)上取代GOD/TTF-OMC电极,模拟染料敏化太阳能电池

催化乙醇的光电氧化.其中,TiO₂ NTs采用浓碱水热法合成,TCPP用作光敏化剂. ADH首先催化乙醇氧化,NAD⁺接受乙醇失去的电子变成NADH.在可见光照射下,TCPP被激发,电荷发生分离.由于激发态TCPP的能级与TiO₂ NTs的导带能级匹配度较高,故光生电子快速地流向TiO₂ NTs的导带,并伴随着NADH被空穴氧化为NAD⁺.同时,TCPP回到基态,完成阳极反应.在此过程中,TCPP在基态和激发态间转换,NAD⁺在消耗和生成中循环(图7A、7B).所构建的无隔膜可见光助的生物燃料电池在5 mW·cm⁻²的可见光照射下,开路电压为1.13 V,最大功率输出 P_{\max} 为0.27 mW·cm⁻²(图7C),这归功于光能和化学能的共同转化.同时,该电池对可见光响应快速,且在光照下其功率输出可以保持稳定至少13个循环(图7D)^[62].

显然,采用n型半导体作燃料电池的光阳极,p型半导体作燃料电池的光阴极也是构建双极光助

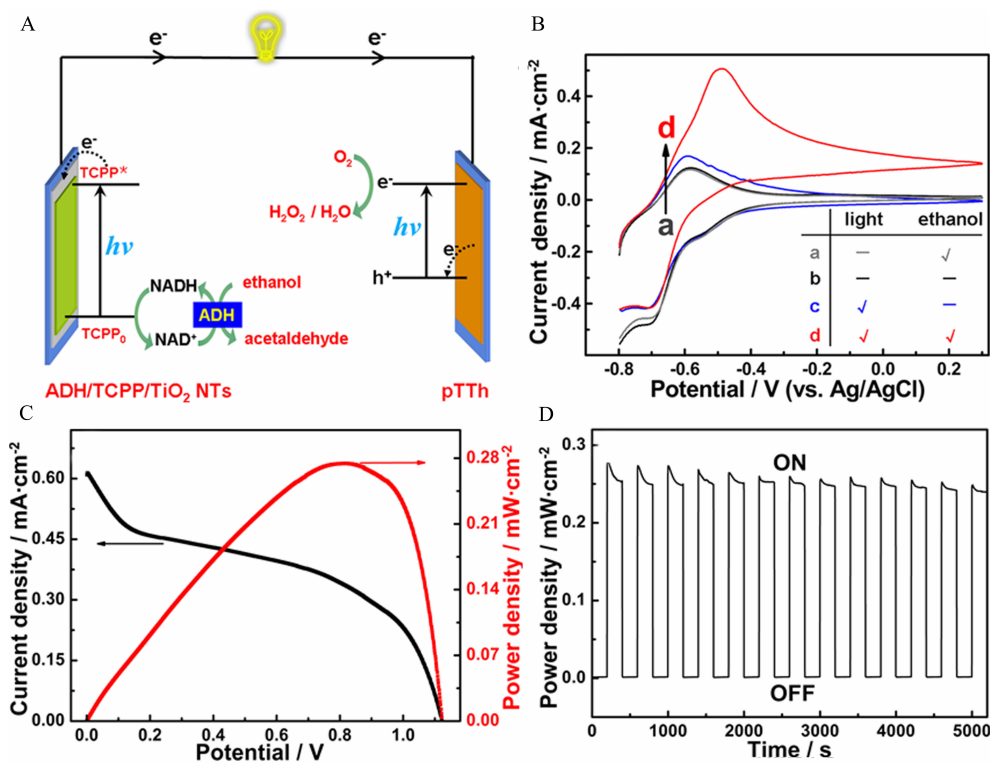


图7 A. 双极可见光助生物燃料电池工作机理示意图;B. ADH/TCPP/TiO₂ NTs光生物阳极催化乙醇氧化的循环伏安曲线; C. 可见光照射下所组装光助生物燃料电池的极化曲线和功率-电压图;D. 光照和无光照转化下电池输出功率的变化(工作电压0.82 V)^[62]

Fig. 7 A. Principle of ethanol/air biofuel cell with visible light driven anode and cathode; B. Cyclic voltammograms obtained at ADH/TCPP/TiO₂ NTs photobioanode for ethanol oxidation; C. The polarization curves and dependence of the power density on the cell voltage upon visible light illumination; D. The power output cycles of the visible light driven BFC with the light on and off operating at 0.82 V^[62]

燃料电池的有效途径^[13, 46, 63]. 构筑这类电池首先要保证 n 型半导体光阳极拥有高于 p 型半导体光阴极的Fermi能级, 只有这样, 电池内部才能产生合适的光生偏压, 驱动电子从 n 型半导体光阳极向 p 型半导体光阴极移动, 产生电流. 作者采用电化学还原对苯醌法合成了一系列 $\text{BiOI}_\alpha\text{Cl}_{1-\alpha}$ 纳米材料, 对其光电性质进行考查发现该系列材料均具有 p 型半导体的性质, 且 $\alpha = 0.5$ 时该材料表现出最优的光电化学活性, 如图8A. 采用 $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 作为固溶体光阴极, 结合 TiO_2 纳米管阵列光阳极, 作者成功构建了一种双极光助燃料电池^[64], 其开路电压为1.12 V, 最大功率密度为 $6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图8B).

4 总结和展望

光助燃料电池是将光能和化学能同时转化为电能的一类燃料电池. 据此, 部分研究者认为光助燃料电池是光伏电池和燃料电池的交叉产物. 事实上, 与光伏电池相比, 光助燃料电池构造简单, 生产和维护成本低, 结构多样, 绿色无污染. 与一般的燃料电池相比, 其能源转化途径多样, 操作条件温和, 输出功率高, 稳定性好且安全性强. 与此同时, 光能转化的引入对光助燃料电池的电解池和电极的选择、电池的设计和电极的放置以及可能的小型化方面都提出了新的要求, 如电解池至少有一面的透光性要好, 电池的设计要尽可能使到达电极表面的光子数最大化等. 光助燃料电池的潜在应用价值使人们对它的发展前景看好, 但同时应该意识到目前光助燃料电池的发展仍然存在一些问题, 使其距离实际应用尚有一定距离. 如

在电池性能方面, 电池的开路电压仍然相对较低, 需要多个电池组成电池组才能驱动LED. 尽管电池的功率输出已经提高至 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 水平, 但相比于光伏电池的功率输出仍有较低. 在电极材料方面, 目前大多数对光阳极材料的报道仍集中在 TiO_2 纳米材料, 但其能带间隙和高的光生电子和空穴复合率在很大程度上限制了其应用. 可见光响应的 CdS 、 CdSe 、 WO_3 等阳极材料能有效减小半导体的能带间隙, 利用太阳光中可见光部分, 但近些年研究表明这类材料在催化效率和稳定性方面还不甚理想. 除此之外, 光诱导的电催化反应要求半导体的能带位置要与电化学反应的电极电势相匹配, 这进一步限制了阳极半导体材料的选择范围. 因此, 设计合成高效、稳定的阳极材料一方面需要从带隙高度和宽度着手, 如采用杂原子掺杂或多组分偶联, 另一方面则需要定向控制合成高能面占比高的半导体材料, 以利于材料表面的电荷转移和能量转移. 对于阴极, 一方面, 能满足导带电势足够低, 且光生电子氧化能力强的单一组分 p 型半导体材料并不多, 被报道的还仅限于 Cu_2O 、 NiO 及 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)等. 目前, 相关研究已经逐渐转向多元化合物及纳米复合材料. 值得关注的是, 近些年来, 有机导电聚合物的广泛研究为光助燃料电池的阴极构建注入了新的血液, 特别是聚噻吩及其衍生物的广泛应用. 随着对导电聚合物的深入研究, 比单一聚噻吩性能更加优异的复合型导电聚合物材料(也叫导电聚合物“合金”)也将成为阴极材料新的选择. 另一方面, 目前阴极反应的底

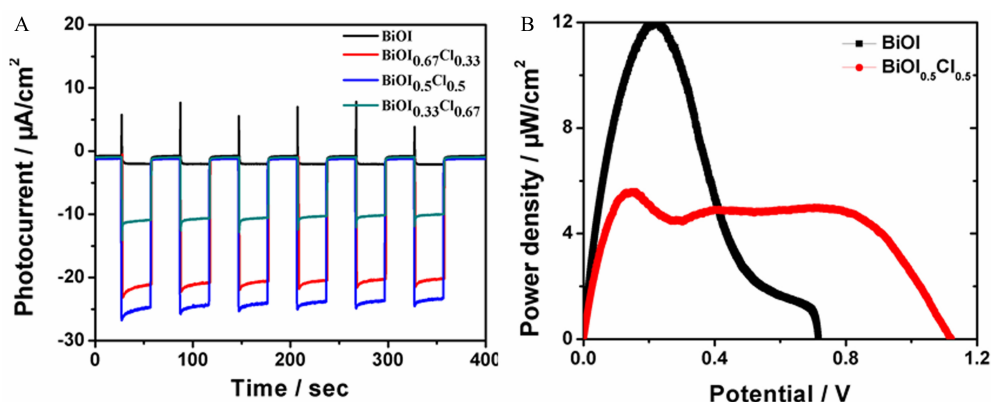


图8 A. 所制备 $\text{BiOI}_\alpha\text{Cl}_{1-\alpha}$ 纳米材料的光电流响应; B. TiO_2 纳米管阵列为光阳极和 $\text{BiOI}_\alpha\text{Cl}_{1-\alpha}$ 固溶体光阴极所组装的双极光助电池的功率输出曲线^[64]

Fig. 8 A. Photocurrent responses of the as-prepared $\text{BiOI}_\alpha\text{Cl}_{1-\alpha}$; B. Dependence of the power density on the voltage for a fuel cell composed of a TiO_2 nanotube array photoanode and photocathodes (BiOI and $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, respectively)^[64]

物较为单一,最为常见的即为氧气和质子的还原,最近关于CO₂在阴极的还原初见报道。无疑,CO₂的还原不仅拓展了光助燃料电池的阴极反应,对于温室气体效应的降低、能源的可持续发展也具有重要且深远的意义。

光助燃料电池在最近几年受到了广泛关注,相关研究已取得显著成果。特别是随着纳米技术的迅猛发展,越来越多的性能优异的纳米材料被用作电极材料,大大促进了电极的电催化(光电催化和生物电催化)性能。在光能利用方面,从最早的紫外光转化到目前被广泛研究的可见光转化以及崭露头角的近红外光转化,光助燃料电池对光能的开发和利用在不久的将来势必会逐渐拓展到全光谱范围,有望达到对太阳能的充分利用。

参考文献(References):

- [1] Boudghene Stambouli A, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(3): 295-304.
- [2] Kirubakaran A, Jain S, Nema R K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(9): 2430-2440.
- [3] Lianos P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the photofuelcell: A review of a re-emerging research field[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2011, 185(2/3): 575-590.
- [4] Hambourger M, Gervaldo M, Svedruzic D, et al. [FeFe]-hydrogenase-catalyzed H₂ production in a photoelectrochemical biofuel cell[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(6): 2015-2022.
- [5] de la Garza L, Jeong G, Liddell P A, et al. Enzyme-based photoelectrochemical biofuel cell[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(37): 10252-10260.
- [6] Brune A, Jeong G, Liddell P A, et al. Porphyrin-sensitized nanoparticulate TiO₂ as the photoanode of a hybrid photoelectrochemical biofuel cell[J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8366-8371.
- [7] Deng L, Wang Y, Shang L, et al. A sensitive NADH and glucose biosensor tuned by visible light based on thionine bridged carbon nanotubes and gold nanoparticles multilayer[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(4): 951-957.
- [8] Deng L, Shang L, Wang Y, et al. Multilayer structured carbon nanotubes/poly-L-lysine/laccase composite cathode for glucose/O₂ biofuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(7): 1012-1015.
- [9] Amao Y, Takeuchi Y. Visible light-operated saccharide-O₂ biofuel cell based on the photosensitization of chlorophyll derivative on TiO₂ film[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(11): 2845-2849.
- [10] Miyauchi M, Nakajima A, Watanabe T, et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(6): 2812-2816.
- [11] Lee J S, Kato T, Fujishima A, et al. Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1984, 57(5): 1179-1183.
- [12] Nonomura K, Komatsu D, Yoshida T, et al. Dependence of the photoelectrochemical performance of sensitised ZnO on the crystalline orientation in electrodeposited ZnO thin films[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(15): 1843-1849.
- [13] Chen Q, Li J, Li X, et al. Visible-light responsive photocatalytic fuel cell based on WO₃/W photoanode and Cu₂O/Cu photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11451-11458.
- [14] Le Formal F, Gratzel M, Sivula K. Controlling photoactivity in ultrathin hematite films or solar water-splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(7): 1099-1107.
- [15] Monllor-Satoca D, Bartsch M, Fabrega C, et al. What do you do, titanium? Insight into the role of titanium oxide as a water oxidation promoter in hematite-based photoanodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11): 3242-3254.
- [16] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Letter*, 2005, 6(2): 215-218.
- [17] Jennings J R, Ghicov A, Peter L M, et al. Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: Transport, trapping, and transfer of electrons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(40): 13364-13372.
- [18] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [19] Han L, Bai L, Zhu C, et al. Improving the performance of a membraneless and mediatorless glucose-air biofuel cell with a TiO₂ nanotube photoanode[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(49): 6103-6105.
- [20] Zhang L L, Han L, Hu P, et al. TiO₂ nanotube arrays: Intrinsic peroxidase mimetics[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(89): 10480-10482.

- [21] Han L, Guo S J, Wang P, et al. Light-driven, membraneless, hydrogen peroxide based fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(2): 1400424.
- [22] Sanli A E, Aytac A. Response to disselkamp: Direct peroxide/peroxide fuel cell as a novel type fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(1): 869-875.
- [23] Yamada Y, Yoshida S, Honda T, et al. Protonated iron-phthalocyanine complex used for cathode material of a hydrogen peroxide fuel cell operated under acidic conditions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2822-2825.
- [24] Yamada Y, Fukunishi Y, Yamazaki S, et al. Hydrogen peroxide as sustainable fuel: Electrocatalysts for production with a solar cell and decomposition with a fuel cell[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(39): 7334-7336.
- [25] Yamazaki S I, Siroma Z, Senoh H, et al. A fuel cell with selective electrocatalysts using hydrogen peroxide as both an electron acceptor and a fuel[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 20-25.
- [26] Han L, Guo S J, Xu M, et al. Photoelectrochemical batteries for efficient energy recovery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(87): 13331-13333.
- [27] Xie X, Ye M, Hsu P C, et al. Microbial battery for efficient energy recovery[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(40): 15925-15930.
- [28] Li Z, Luo W, Zhang M, et al. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 347-370.
- [29] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [30] Rasmussen M, Shrier A, Minter S D. High performance thylakoid bio-solar cell using laccase enzymatic biocathodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(23): 9062-9065.
- [31] Kirchhofer N D, Rasmussen M A, Dahlquist F W, et al. The photobioelectrochemical activity of thylakoid bioanodes is increased via photocurrent generation and improved contacts by membrane-intercalating conjugated oligoelectrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2698-2706.
- [32] Yehezkeli O, Wilner O I, Tel-Vered R, et al. Generation of photocurrents by bis-aniline-cross-linked Pt nanoparticle/photosystem I composites on electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(45): 14383-14388.
- [33] Yehezkeli O, Tel-Vered R, Wasserman J, et al. Integrated photosystem II-based photo-bioelectrochemical cells[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 742-748.
- [34] Wang F, Liu X, Willner I. Integration of photoswitchable proteins, photosynthetic reaction centers and semiconductor/biomolecule hybrids with electrode supports for optobioelectronic applications[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(3): 349-377.
- [35] Yehezkeli O, Tel-Vered R, Michaeli D, et al. Photosystem I (PSI)/photosystem II (PSII)-based photo-bioelectrochemical cells revealing directional generation of photocurrents[J]. *Small*, 2013, 9(17): 2970-2978.
- [36] Fortage J, Boschloo G, Blart E, et al. A *p*-type NiO-based dye-sensitized solar cell with an open-circuit voltage of 0.35 V[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2009, 48(24): 4402-4405.
- [37] Zhao X, Guo L B, Hu C Z, et al. Simultaneous destruction of nickel(II)-EDTA with TiO_2/Ti film anode and electrodeposition of nickel ions on the cathode[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 144: 478-485.
- [38] Siripala W, Ivanovskaya A, Jaramillo T F, et al. A $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterojunction thin film cathode for photoelectro catalysis[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 77(3): 229-237.
- [39] Li C L, Li Y B, Delaunay J J. A novel method to synthesize highly photoactive Cu_2O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 480-486.
- [40] Wang P, Tang Y M, Wen X M, et al. Enhanced visible light-induced charge separation and charge transport in Cu_2O -based photocathodes by urea treatment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36): 19887-19893.
- [41] Swain S, Thakur I, Chatterjee S, et al. Array of Cu_2O nano-columns fabricated by oblique angle sputter deposition and their application in photo-assisted proton reduction[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(2): 7.
- [42] Lepleux L, Chavillon B, Pellegrin Y, et al. Simple and reproducible procedure to prepare self-nanostructured NiO films for the fabrication of *p*-type dye-sensitized solar cells[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(17): 8245-8250.
- [43] Lin C Y, Lai Y H, Mersch D, et al. Cu_2O vertical bar NiOx nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(12): 3482-3487.
- [44] Bachmeier A, Hall S, Ragsdale S W, et al. Selective visi-

- ble-light-driven CO₂ reduction on a *p*-type dye-sensitized NiO photocathode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(39): 13518-13521.
- [45] Sahara G, Abe R, Higashi M, et al. Photoelectrochemical CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) multinuclear metal complex on a *p*-type semiconducting NiO electrode[J]. Chemical Communications, 2015, 51(53): 10722-10725.
- [46] Fujishima Y, Okamoto S, Yoshida M, et al. Photofuel cell comprising titanium oxide and bismuth oxychloride (BiO_{1-x}Cl_{1-x}) photocatalysts that uses acidic water as a fuel[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (16): 8389-8404.
- [47] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. Nanoscale, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [48] Jiang J, Zhao K, Xiao X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134 (10): 4473-4476.
- [49] Janaöky C, Endrodi B z, Berkesi O, et al. Visible-light-enhanced electrocatalytic activity of a polypyrrole/magnetite hybrid electrode toward the reduction of dissolved dioxygen[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(45): 19338-19344.
- [50] Higashihara T, Ueda M. Precision synthesis of tailor-made polythiophene-based materials and their application to organic solar cells[J]. Macromolecular Research, 2013, 21(3): 257-271.
- [51] Winther-Jensen B, Winther-Jensen O, Forsyth M, et al. High rates of oxygen reduction over a vapor phase-polymerized PEDOT electrode[J]. Science, 2008, 321(5889): 671-674.
- [52] Bencsik G, Lukacs Z, Visy C. Photo-electrochemical sensor for dissolved oxygen, based on a poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)/iron oxalate hybrid electrode[J]. Analyst, 2010, 135(2): 375-380.
- [53] Lei Y, Wang G, Song S, et al. Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic properties[J]. CrystEngComm, 2009, 11(9): 1857-1862.
- [54] Cheng H, Huang B, Wang P, et al. *In situ* ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants [J]. Chemical Communications, 2011, 47(25): 7054-7056.
- [55] Shi C J, Yao Y, Yang Y, et al. Regioregular copolymers of 3-alkoxythiophene and their photovoltaic application [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (27): 8980-8986.
- [56] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency[J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 789-794.
- [57] Uhrich C, Schueppel R, Petrich A, et al. Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced bandgap[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(15): 2991-2999.
- [58] Xin H, Kim F S, Jenekhe S A. Highly efficient solar cells based on poly(3-butylthiophene) nanowires[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(16): 5424-5425.
- [59] Huisman C L, Huijser A, Donker H, et al. UV polymerization of oligothiophenes and their application in nanostructured heterojunction solar cells[J]. Macromolecules, 2004, 37(15): 5557-5564.
- [60] Khomenko V G, Barsukov V Z, Katashinskii A S. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(7/8): 1675-1683.
- [61] Zhang L L, Xu Z K, Lou B H, et al. Visible-light-enhanced electrocatalysis and bioelectrocatalysis coupled in a miniature glucose/air biofuel cell[J]. ChemSusChem, 2014, 7(9): 2427-2431.
- [62] Zhang L L, Bai L, Xu M, et al. High performance ethanol/air biofuel cells with both the visible-light driven anode and cathode[J]. Nano Energy, 2015, 11: 48-55.
- [63] Xia L, Bai J, Li J, et al. A highly efficient BiVO₄/WO₃/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 224-230.
- [64] Han L, Hu P, Xu Z K, et al. Electrodeposition and photoelectrochemical properties of *p*-type BiOI_xCl_{1-x} nanoplatelet thin films[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 263-268.

Developments of Photo-Assisted Fuel Cells

ZHANG Ling-ling^{1,2}, DONG Shao-jun^{1,2*}

(1. *State Key Laboratory of Electroanalytical chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The exploitation and utilization of fossil fuels have led to serious energy crisis and environmental pollution. In this case, the development of renewable energy is an alternative to traditional energy consumption. Fuel cells (FCs) can convert chemical energy into electricity via the electrochemical reaction, which is green and environment-friendly. Photo-assisted FCs integrate photo-responsive components into FCs, leading to the dual routes of energy conversion including light energy to electricity and chemical energy to electricity, and thus, improving the energy utilization efficiency. The development of photo-assisted FCs is significant for practical application and promising to solve the coming energy crisis. In this review, we give a brief introduction on photo-assisted FCs and highlight our recent achievements in this field. Meanwhile, the limitations and future perspectives of the systems are also presented. We hope that it will offer an easy to grasp but integral view of the photo-assisted FCs.

Key words: fuel cells; photoelectrocatalysis; bioelectrocatalysis; energy conversion