

NiMo Catalyst Electrodeposited on Si Photocathodes for Enhanced Solar Water Splitting

Song Dai, Mingrong Shen

College of Physics, Optoelectronics and Energy, Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: 20144208054@stu.suda.edu.cn, mrshen@suda.edu.cn

Received: Dec. 8th, 2016; accepted: Dec. 25th, 2016; published: Dec. 28th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Recently, NiMo alloy has received lots of attention for the electrochemical catalyst in water splitting. However, fewer works studied its catalytic effect on the photoelectrochemical (PEC) reactivity when it is loaded on a photocathode. In this study, we loaded the NiMo alloy on a stable 2 nm Al₂O₃ protected n+p-Si photocathode using electrodeposition method to explore its PEC catalytic effect. We determined the best amount of NiMo through interrupted electrodeposition and testing of PEC properties. In KHP electrolyte with pH = 4.5 and under the 100 mW·cm⁻² Xe lamp illumination, the PEC reactivity of NiMo/Al₂O₃/n+p-Si is close to that of Pt/Al₂O₃/n+p-Si. Its on-set potential is 0.5 V (vs. RHE) and photocurrent at 0 V (vs. RHE) can be up to -32 mA·cm⁻². We also studied its PEC stability when different electrolytes are used which have different pH values. NiMo is very stable in alkaline electrolyte; however, it is etched quickly in acid one.

Keywords

Water Splitting, Si Photocathodes, NiMo Catalyst, Photoelectrochemical Properties

电沉积NiMo催化剂增强硅光阴极 光解水制氢的研究

戴 松, 沈明荣

苏州大学, 苏州纳米科学与技术协同创新中心, 江苏省薄膜材料重点实验室, 物理与光电·能源学部, 江苏 苏州

Email: 20144208054@stu.suda.edu.cn, mrshen@suda.edu.cn

收稿日期: 2016年12月8日; 录用日期: 2016年12月25日; 发布日期: 2016年12月28日

摘要

NiMo合金最近作为电解水制氢催化剂得到了较多的研究,但其担载在光解水光阴极上的催化作用则研究较少。本文以稳定性较好的2纳米 Al_2O_3 保护的单晶n+p-Si光阴极为基础,利用电沉积方法在其表面制备了NiMo催化剂,研究其光催化活性。通过多次间断电沉积及测试光阴极光电化学特性,确定了最优的NiMo量。在偏中性的邻苯二甲酸氢钾电解液中及 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ Xe灯照射下, NiMo/ Al_2O_3 /n+p-Si光阴极的光电化学活性与对应的Pt/ Al_2O_3 /n+p-Si比较接近,开启电压达到 0.5 V (vs. RHE),光电流在 0 V (vs. RHE)处达到了 $-32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本文也详细研究了不同pH值电解液中光阴极的光电化学稳定性,结果显示NiMo在碱性电解液中的表现最佳,而在酸性溶液中其很快会被腐蚀。

关键词

光解水, Si光阴极, NiMo催化剂, 光电化学性能

1. 引言

使用清洁能源替代现有的化石能源是未来的趋势,具有高能量密度、可储存、可运输、无污染等优点的氢气是一种理想的选择。早在1874年法国著名小说家Jules Verne在他的科幻小说“The Mysterious Island”(神秘岛)中提到:“I believe, then, that when the deposits of coal are exhausted we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future (水将是未来的煤)”。在当代,美国的Jeremy Rifkin在“第三次工业革命”一书中提出了新构想,明确提到氢将是未来可再生能源的主要存储形式[1]。而在当前,利用集成了半导体光电极、太阳能和水/电解液的光电化学电池来制氢被看作是一种低成本、清洁、环境友好的绿色能源产生方法,从而正受到广泛重视,而高太阳光能-化学能转换效率、长时间稳定及低成本的半导体光电极是光电化学电池正被研究的重点[2]。

自从1972年Honda和Fujishima[3]首次利用 TiO_2 光分解水制氢以来,许多材料被研究用来更高效地制氢。光电化学(PEC)光解水最关键的是半导体光电极利用光能产生光生电子空穴对并分离,在半导体电极和电解液之间的界面上进行传输,并与水溶液发生析氢析氧反应。然而半导体电极表面的活性一般并不能轻易产生析氢析氧反应,需要借助析氢析氧催化剂来实现[2][4]。在众多光阴极制氢催化剂中,铂(Pt)是目前为止催化性能最好的[5][6],这是因为可以形成有理想键强度的Pt-H键,这种恰到好处的强度能够使Pt容易吸附 H^+ ,还原成氢气,同时又能轻易地释放氢气[7]。但由于Pt的稀缺昂贵[8],一些新型的析氢催化剂材料,诸如金属硫化物[9][10][11][12][13],金属磷化物[14][15]以及金属碳化物[16][17]等正被开发。这些材料储备丰富,其低廉的价格和高效的催化性能有望能够替代贵金属Pt。但这些材料与Pt类似,一般仅在酸性电解液中较为稳定[5][18],而我们最终目标是能够实现无外偏压下两电极完全光分解水,这样需要析氢析氧反应在同一电解液中进行[2]。然而如果在酸性电解液中,析氧电极只能用贵金属诸如 IrO_x 、 RuO_x 等来作为催化剂。在诸多碱性电解液环境中,价格低廉、原料丰富的其他析氧催化剂如 NiFeOOH 效率会更加高一些[19][20][21]。因此,如果我们找到在中性或碱性电解液中高效稳定

的析氢催化剂, 那就为将来的两电极光解水系统打下基础。

最近有文献报道了几种 Ni 合金的二元或三元混合物在碱性电解液中发挥出较好的析氢催化性能[22] [23] [24] [25]。特别是 NiMo 合金仅需低于 40 mA 的过电压就能达到 $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [18]。但是, 近来 NiMo 合金主要是关于其电催化性能的研究, 在光电极上作为催化剂的研究较少。2012 年 Lewis [26] 课题组研究了 Si 微米线阵列光阴极负载 NiMo 催化剂后的析氢特性, 其开启电压达到 0.46 V 相对于可逆氢电位(vs. RHE), 电流为 $9.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0 V vs. RHE), 稳定性能表现为 4000 s 连续工作后约下降 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 2013 年 Javey [27] 等人对催化剂 NiMo 及 Pt 负载在非晶硅片(amorphous-Si 简记为 a-Si)上的光电化学性能进行了研究, 发现 a-Si 负载 NiMo 催化剂的光电化学性能与负载 Pt 相近, NiMo/a-Si 的开启电压仅比 Pt/a-Si 低一点点, 其饱和电流在 0 V (vs. RHE)处为 $11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

最近, 我们课题组对 Si 光阴极从表面的微结构、内置 p-n 结、MoS₂ 和碳量子点催化剂等方面进行了较多的研究[12] [28] [29] [30]。本文中, 我们研究了超薄 Al₂O₃ (2 纳米, nm)保护的单晶 n⁺p-Si 光阴极电沉积催化剂 NiMo 的 PEC 特性及其在不同 pH 值电解液中的稳定性情况, 并与 Pt 的催化特性进行了比较。Al₂O₃ 一方面是钝化了 Si 表面, 使其少数载流子寿命提高; 另一面保护了 Si 表面, 使得其在电沉积 NiMo 合金时不受影响, 因此可以比较单纯地研究催化剂的作用。

2. 实验部分

2.1. 材料和方法

2.1.1. 化学试剂及溶液的配制

所用试剂: 邻苯二甲酸氢钾(KHP, Energy Chemical); H₂PtCl₆、K₂SO₄ 为西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司(Sigma-Aldrich); Ni(SO₃NH₂)₂、H₃BO₃、Na₂MoO₄、KOH 均为阿法埃莎(中国)中国化学有限公司(Alfa Aesar); HClO₄ 和 NaOH 均为国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。所有试剂未进一步纯化。

催化剂溶液: Pt: 5 mM H₂PtCl₆; NiMo: 1.3 M Ni(SO₃NH₂)₂、0.5 M H₃BO₃ 和 20 mM Na₂MoO₄ 的混合溶液用 KOH 将 pH 调节至 pH = 4.5 [26] [31]。

电解液: 1 M HClO₄; 1 M NaOH; KHP (0.2 M 邻苯二甲酸氢钾和 0.5 M K₂SO₄ 混合溶液用 KOH 将 pH 调节至 pH = 4.5) [31]。

2.1.2. 光电极制备

本文中使用的硅片为 2 nm 超薄 Al₂O₃ 保护的单晶 n⁺p-Si, 其规格大小为 $15.6 \times 15.6 \times 0.18 \text{ cm}^3$, p 型 Si 基片电阻率 $\rho = 1 - 3 \Omega\cdot\text{cm}$ 。样品表面类金字塔结构由单晶硅 Si 太阳能电池产线上经过标准碱性腐蚀工艺形成。烧结的 Al 浆通过丝网印刷的方法覆盖硅背面。表面的 n⁺层通过磷掺杂标准工艺制备。n⁺p-Si 光阴极样品表面 2 nm 的 Al₂O₃ 钝化和保护层是通过原子层沉积(ALD)的方法获得的, 使用的前驱体为 Al(CH₃)₃ 和水, 工艺的温度控制在 200°C。最终样品切割成 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 左右。

光电极封装: 直接将铜导线与单晶 n⁺p-Si 光阴极背面的 Al 接触, 用铟镓浆涂抹以确保其形成良好的欧姆接触, 并用铜胶带固定, 最后用环氧树脂胶封装硅片背面及正面的边缘部分, 确保硅片表面裸露面积大于 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 即可。

2.1.3. 催化剂 NiMo 及 Pt 电沉积方法

电沉积 NiMo: 将封装好的光电极浸于配置好的催化剂 NiMo 溶液中, 在光照下($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)用三电极系统进行电沉积[26], 其中工作电极为光电极, 参比电极为 Ag/AgCl (3 M KCl)电极, 对电极为铂丝电极。电沉积时, 在工作电极上外加 -0.6 V (vs. Ag/AgCl), 20 s~30 s 为一个沉积周期。一个周期结束后将样品用去离子水洗净, 接着用氮气吹干, 然后在电解液 KHP 中测试沉积样品的光电流 - 电压(J-V)曲线,

然后再将样品用去离子水冲洗干净, 并用氮气吹干再次进行电沉积, 多次循环, 以得出催化剂 NiMo 使得光电极达到最佳光电化学性能时的最佳电沉积次数。

电沉积 Pt: 将催化剂 NiMo 溶液换成 5 mM H_2PtCl_6 即可, 没有光照, 电沉积时附加偏压为 -0.15 V (vs. Ag/AgCl), 10 s~20 s 为一个沉积周期[13] [29] [30]。

2.1.4. 能量转化效率的计算

光电极的能量转换效率 η 可通过其光电流 - 电压 (J - V) 曲线数据得出[2], 公式如下:

$$\eta = J_m V_m / P_{in} \quad (1)$$

J_m 和 V_m 表示 J - V 曲线上最大功率的那个点所对应的电流和电压, P_{in} ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 表示入射光强密度。

2.2. 催化剂表征及光电化学测试

2.2.1. 催化剂表征

X-光电子能谱(XPS)测试仪器型号为 ESCALAB 250 XiThermo。所有 XPS 测试均以结合能处于 284.6 eV 的 C_{1s} 为基准。样品的表面形貌和横截面在场发射扫描电镜(SEM)上进行, SEM 型号为 SU8010 Hitachi, 为了提高样品导电性能, 避免样品表面拍摄过程积累过多负电荷影响成像质量, 在拍摄 SEM 前我们在样品表面用离子溅射仪(BAL-TEC/SCD 005)喷金 60 s。另外, 在 SEM 测试中, 我们也使用了能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDAX) (TEAM Octane Plus)对材料微区成分元素种类与含量进行了分析。本实验中透射电镜(TEM)型号为 TecnaiG220。

2.2.2. 光电化学测试

光电极光电化学测试在石英玻璃电解池(50 mm × 50 mm × 50 mm)中进行, 在测试前, 先借助光功率计(Newport Co.)将氙灯光源光强密度调节为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 为了在实验过程中更好地将光解水所产生的 H_2 分离硅片表面, 我们在电解池中放置了一个磁力搅拌子, 边测试边搅拌。光电化学测试使用电化学工作站 CHI660E (上海辰华仪器有限公司), 光阴极作为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 最后由电化学工作站测得的数据会转换成相对于可逆氢电极, 公式[29]如下:

$$E(RHE) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} V \left(PH_{\text{IM HClO}_4} = 0; PH_{\text{IM NaOH}} = 14; PH_{\text{KHP}} = 4.5 \right)$$

3. 结果与讨论

3.1. 样品 SEM、EDAX 及 XPS 表征

图 1(a)和图 1(b)为单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 未经任何处理的表面形貌, 以便和电沉积后 NiMo 和 Pt 后的光电极表面形貌作比较。单晶 Si 表面经碱溶液腐蚀后, 表面呈现典型的金字塔结构, 且很光滑。图 1(c)和图 1(d)为电极表面电沉积 NiMo 后的表面形貌, 图 1(c)中比较亮的一些点并不是杂质或者其他的污染物, 从图 1(d)中可以发现: 我们电沉积 NiMo 最后形成的是一层均匀的薄膜, 但有一些凸起, 在图 1(c)中看上去是亮点。图 1(e)和图 1(f)为电极表面电沉积 Pt 后的表面形貌。结合 EDAX 测量, 确定图 1(e)中分布较为均匀的颗粒是 Pt 颗粒, 从图 1(f)中我们可以直接测量出其颗粒大小在几百纳米, 不太均匀。

为了证明图 1(c)和图 1(d)中的薄膜是否是 NiMo, 我们进行了 XPS 测试。图 2(a)中 231.4 eV 和 228 eV 峰分别对应于 Mo $3d_{3/2}$ 和 Mo $3d_{5/2}$ 的谱峰, 而图 2(b)中 870.4 eV 和 853 eV 峰分别对应 Ni $2p_{1/2}$ 和 Ni $2p_{3/2}$ 的谱峰, 结果与相关文献一致[25] [32]。这些数据表明图 1(c)和图 1(d)中表面生成的薄膜确为 NiMo。我们在拍摄 SEM 过程中也进行了 EDAX 测试, 结果更加进一步说明其为 NiMo, 而且 EDAX 定量结果显示为 13.85% Mo/86.15% Ni, Mo/Ni = 0.16, 与相关文献基本一致[31]。

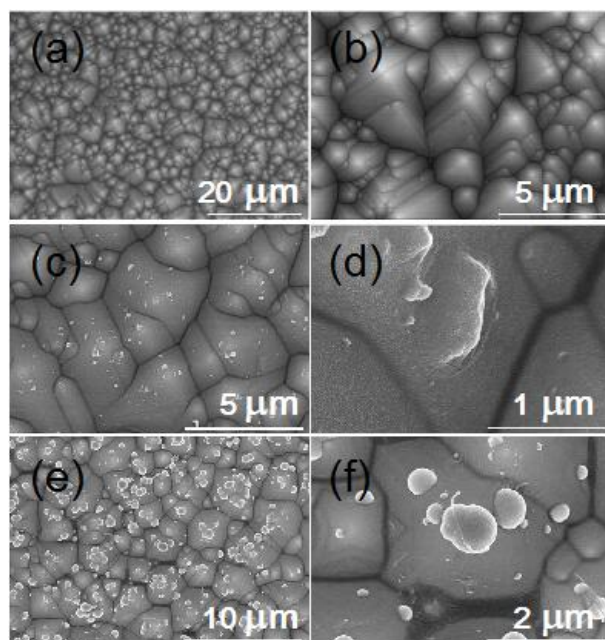


Figure 1. Top-view SEM images of pure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ electrode (a) (b), the electrode after electrodeposited NiMo (c) (d), or after electrodeposited Pt (e) (f)

图 1. 原样品 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ (a) (b) 及电沉积 NiMo (c) (d)、Pt (e) (f) 后的电极表面 SEM 图

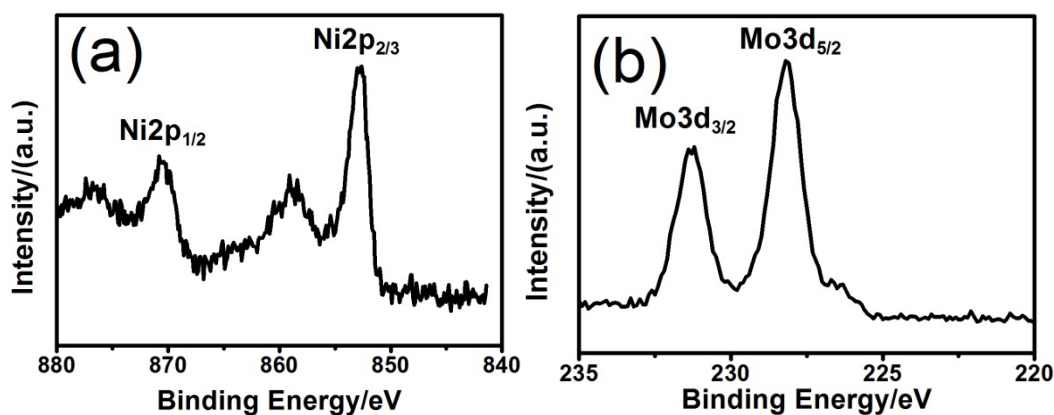


Figure 2. XPS spectra of electrodeposited NiMo: (a) Ni2p; (b) Mo3d

图 2. 电沉积 NiMo 的 XPS 谱: (a) Ni2p; (b) Mo3d

3.2. 催化剂 NiMo、Pt 光电化学性能测试分析

我们对电沉积 NiMo 后的样品也进行了光电化学测试, 并摸索其最佳的沉积时间。图 3(a) 光电化学测试是在 KHP ($\text{pH} = 4.5$) 电解液中进行的。从图 3(a) 中, 我们可以发现 NiMo 电沉积的时间控制在 100 s, 其效果达到最好, 开启电压从 -0.3 V (vs. RHE) 右移到 0.5 V (vs. RHE) , 光电流在 0 V (vs. RHE) 处接近饱和和电流 $-32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。我们用公式(1)计算其效率, 最大效率值为 3.4%, 所对应的电压和电流值分别为 0.22 V (vs. RHE) 和 $-15.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 3(b) 是 100 s-NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 的 SEM 截面图, 从图中标尺我们可以得出其 NiMo 膜的厚度约 30 nm。另外我们还进行了 TEM 测试, 从图 3(b) 中高分辨率透射电子显微镜插图可以看出其晶格常数为 0.2 nm, 属于 NiMo 合金(220)晶面, 与相关文献一致[25], 更进一步证实其为 NiMo。

铂金 Pt 是迄今为止发现的最好的光阴极催化剂。我们课题组前面也有工作研究过[13] [29] [30]。图 4 中的 PEC 测试也是在 KHP (pH = 4.5) 电解液中进行的。可以发现 100 s 的 Pt 电沉积时间, 曲线最为陡峭, 开启电压达到 0.5 V (vs. RHE), 饱和电流为 $-33.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 我们也同样计算了其效率, 高达 8.4%, 效率所对应的电压值和电流值分别为 0.33 V (vs. RHE) 和 $-25.36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。虽然催化剂 Pt 的效率要比催化剂 NiMo 要高得多, 但是 Pt 本身的稀有珍贵属性极大地限制其应用, 而且催化剂 NiMo 开启电压在 KHP 测量环境下与 Pt 很接近, 在 0 V (vs. RHE) 下光电流值也较高。综合起来催化剂 NiMo 的表现相对于 Pt 还是相当可观的。

图 5 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 、 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 三种光电极在 KHP (pH = 4.5) 电解液中测得的交流阻抗图。通过比较不同电极的电荷转移电阻, 可以更好地理解电极的 PEC 性能。奈奎斯特阻抗图左边高频处的半圆三个样品都一样, 证明其对应于 pn^+ 结耗尽层电容。低频处的第二个半圆的弧度随着光电极表面负载催化剂的变化而变化, 代表了电极表面电荷的分离和迁移速率, 弧度越小表明电荷传输能力越强[30]。从图 5 中我们可以明显发现, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 第二个半圆要远远小于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 光电极, 表明催化剂 NiMo 和 Pt 使得光电极表面的电荷分离和迁移速率发生显著改善, 从而

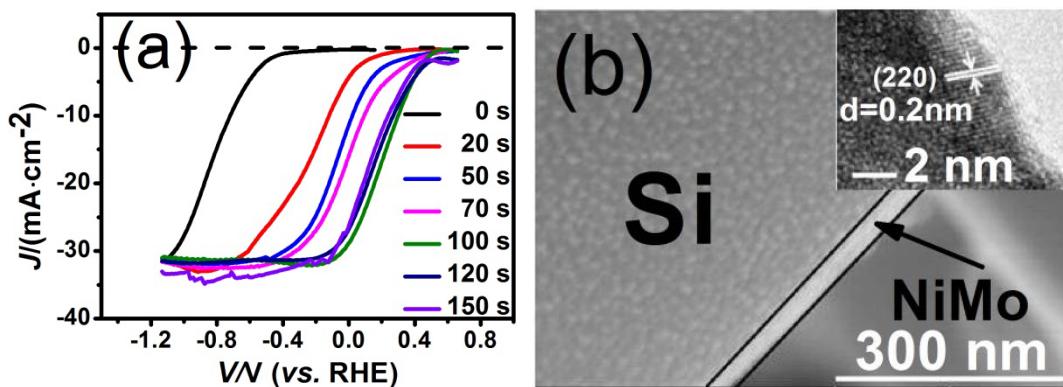


Figure 3. The J - V curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ photocathodes electrodeposited by NiMo with different time (a) and cross sectional SEM image (b) of 100 s electrodeposited NiMo sample. The inserted figure is the high resolution TEM image of NiMo

图 3. 不同时间电沉积 NiMo 下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 光阴极的 J - V 曲线(a)及 100 s 电沉积 NiMo 样品的 SEM 截面图(b), 其中插图为 NiMo 的 TEM 图

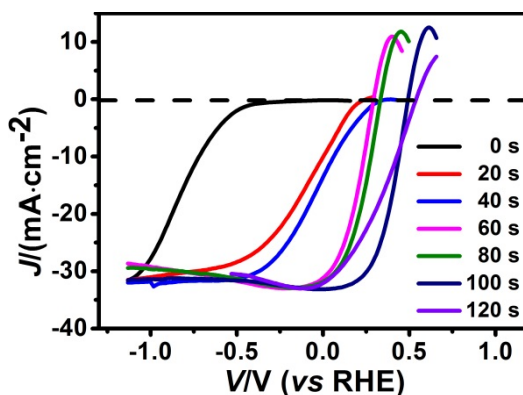


Figure 4. The J - V curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ photocathodes electrodeposited by Pt with different time

图 4. 不同时间电沉积 Pt 下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{p-Si}$ 光阴极的 J - V 曲线

也解释了为什么 NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 和 Pt/Al₂O₃/n⁺p-Si 这两种光电极的 PEC 性能要比 Al₂O₃/n⁺p-Si 好得多的原因。其中 Pt 催化对应的半径最小, 因此对应的填充因子就大, 所以 Pt/Al₂O₃/n⁺p-Si 的效率比 NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 高。

3.3. 催化剂 NiMo 在不同 pH 电解液中的稳定性测试

图 6 为 NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 在 1 M HClO₄ (pH = 0) 电解液中的 PEC 稳定性测试以及实验前后表面形貌的变化。我们可以从图 6(a) 中明显发现: NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 光电极在 1 M HClO₄ 中非常不稳定, 电流呈

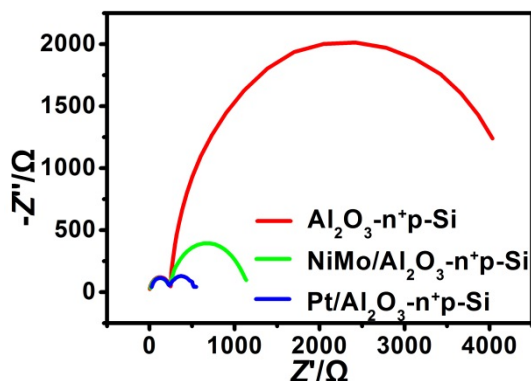


Figure 5. Nyquist impedance plots of Al₂O₃/n⁺p-Si, NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si and Pt/Al₂O₃/n⁺p-Si, respectively

图 5. 原样品及电沉积 NiMo、Pt 后样品的交流阻抗图

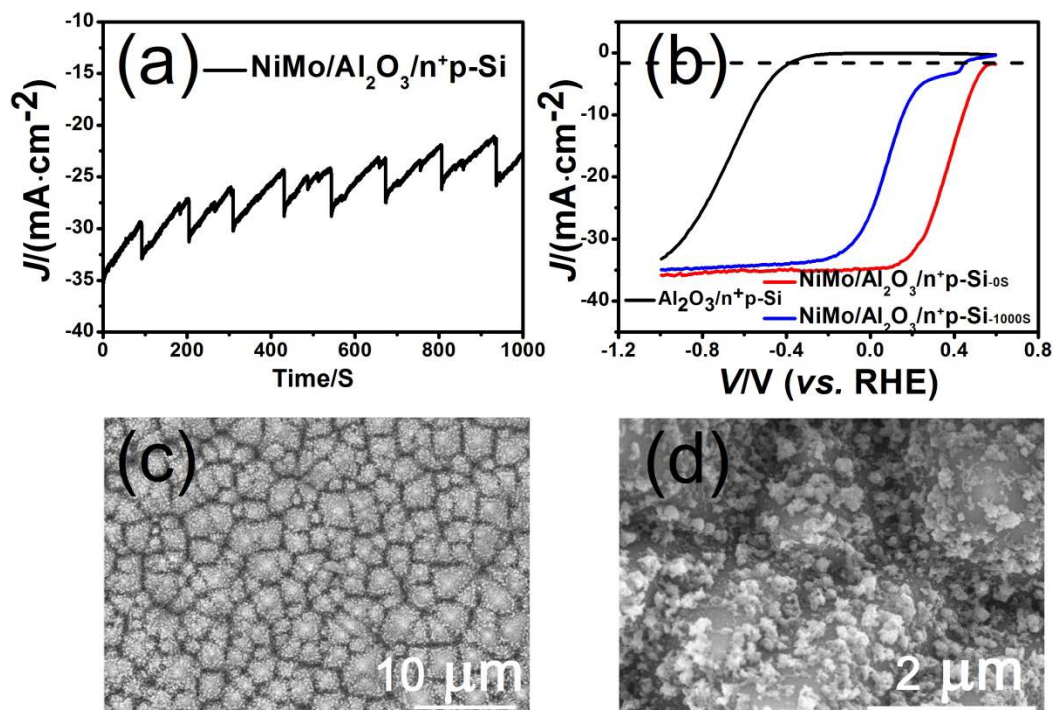


Figure 6. Stability of 100 s electrodeposited NiMo in 1 M HClO₄ (pH = 0): (a) The photocurrent at 0 V vs. RHE changing with the time; (b) The *J*-*V* curves before and after 1000 s PEC reaction; (c), (d) The surface SEM images of the sample after 1000 s PEC reaction

图 6. 100 s 电沉积 NiMo 样品在 1 M HClO₄ (pH = 0) 中的稳定性 (a) 偏压 0 V vs. RHE 下电流 - 时间曲线; (b) 电流 - 时间 1000 s 测试前后 *J*-*V* 曲线; (c) (d) 光电化学测试 1000 s 后样品表面 SEM 图

现锯齿形下降, 图中的锯齿是由气泡的产生、聚集、释放所造成的。图 6(b)为我们记录的该样品持续工作 1000 s 前后的 J - V 曲线, 可以发现 J - V 曲线明显向左移动了, 使得在 0 V (vs.RHE)下, 光电流下降了约 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结合图 3(a)的结果: NiMo 沉积时间增加, J - V 曲线右移, 可以判断此时 J - V 曲线向左移动是由于 NiMo 减少了。这点可从 1000 s 连续工作后的表面 SEM 形貌测试得到证实(图 6(c)和图 6(d))。我们发现 NiMo 在 1 M HClO_4 1000 s 的 PEC 测试时间内严重腐蚀, 所以 NiMo/ Al_2O_3 / n^+p -Si 光电极在 1 M HClO_4 ($\text{pH} = 0$)电解液中的稳定性不如人意。

图 7 为 NiMo/ Al_2O_3 / n^+p -Si 在 KHP ($\text{pH} = 4.5$)电解液中的 PEC 稳定性测试。很显然, 图 7(a)中的光电流 - 时间曲线相比于图 6(a)稳定性大幅提升, 前期的波动是由于样品与石英盒之间距离太近气泡难释放的原因, 经过轻微调整后面就正常了。图 7(b)为 1000 s PEC 连续工作前后的 J - V 曲线比较, 变化很小, 在 0 V (vs. RHE)处的光电流与图 7(a)基本保持一致, 光电流降幅在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 内。图 7(c)和图 7(d)为该样品测试完后进行的 SEM 测试, 样品表面只是少量部位腐蚀, 与高氯酸中的样品相比, 稳定性的表现明显要好。

图 8 为 NiMo/ Al_2O_3 / n^+p -Si 在 1 M NaOH ($\text{pH} = 14$)电解液中的稳定性的测试。虽然在碱性溶液中光电流变小了, 但图 8(a)的结果跟图 7(a)相近, 光电流降幅在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 内, 令人满意。图 8(b)中 1000 s PEC 连续工作前后的 J - V 曲线也是相一致的。图 8(c)和图 8(d)中的表面形貌也是为该样品测试完后进行的 SEM 测试, 表面的腐蚀情况几乎没有发生, 优于在 HClO_4 和 KHP 中情况, 样品损坏程度最低。

总之, 对 NiMo/ Al_2O_3 / n^+p -Si 光电极在三种不同 pH 值电解液中的 PEC 性能测试中, 我们可以发现: 催化剂 NiMo 的催化作用是显著的, 在三种电解液中光阴极的开启电压均已达到 0.5 V (vs. RHE)左右, 在 0 V (vs. RHE)的光电流也近乎饱和。我们也发现催化剂 NiMo 在强酸环境中的稳定性能欠佳, 在碱性电解液中稳定性的表现最佳, 这样为碱性电解液中高效稳定的析氢催化剂提供了更多的选择。

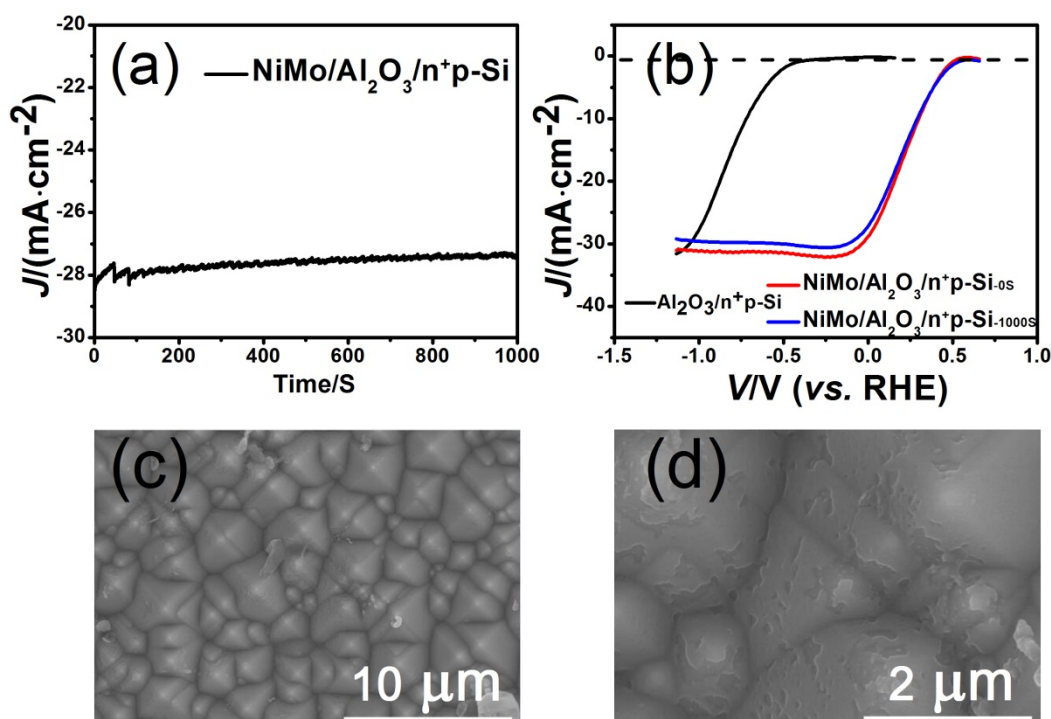


Figure 7. Stability of electrodeposited NiMo in KHP ($\text{pH} = 4.5$) instead of 1 M HClO_4 ($\text{pH} = 0$) in **Figure 6**
图 7. 电沉积 NiMo 在 KHP ($\text{pH} = 4.5$)中的稳定性, 其它与图 6 相同

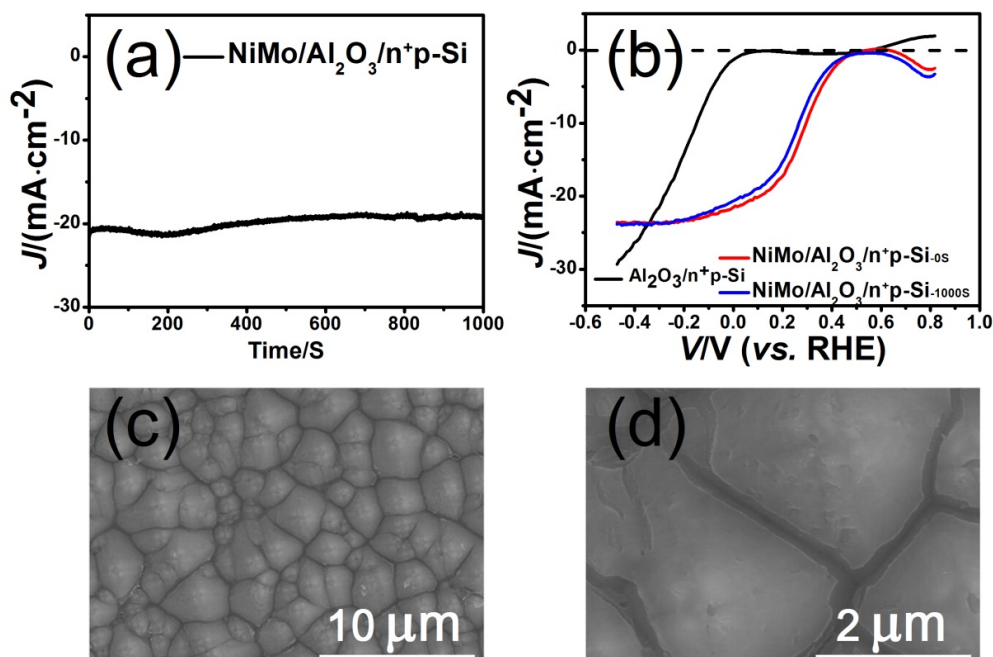


Figure 8. Stability of electrodeposited NiMo in 1 M NaOH (pH = 14) instead of 1 M HClO₄ (pH = 0) in **Figure 6**

图 8. 电沉积 NiMo 在 1 M NaOH (pH = 14) 中的稳定性, 其它与图 6 相同

4. 结论

利用电沉积的方法在 Al₂O₃/n⁺p-Si 光解水光阴极表面制备的催化剂 NiMo 可以极大地改善其 PEC 性能。在偏中性的 KHP 电解液中, 开启电压达到 0.5 V (vs. RHE), 光电流在 0 V (vs. RHE) 处达到了 -32 mA·cm⁻², 而对应的 Pt/Al₂O₃/n⁺p-Si 的开启电压为 0.5 V (vs. RHE), 饱和电流为 -33.2 mA·cm⁻²。两者很接近, 证明 NiMo 与 Pt 催化剂具有可比性。通过对 NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 光电极在不同 pH 值电解液中的稳定性性能的测试, 发现 NiMo/Al₂O₃/n⁺p-Si 在碱性溶液中是最为稳定的, 而在酸性溶液中则最不稳定。

基金项目

国家自然科学基金(51672183)、高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(博导类)(20133201110003)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Rifkin, J. 第三次工业革命. 张体伟, 孙豫宁, 译. 北京: 中信出版社, 2012: 60-63.
- [2] Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A. and Lewis, N.S. (2010) Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, **110**, 6446. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
- [3] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [4] Grätzel, M. (2001) Review Article Photoelectrochemical Cells. *Nature*, **414**, 338-344. <https://doi.org/10.1038/35104607>
- [5] Vesborg, P.C.K., Seger, B. and Chorkendorff, I. (2015) Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 951-957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00306>
- [6] Kang, D., Kim, T.W., Kubota, S.R., Cardiel, A.C., Cha, H.G. and Choi, K.S. (2015) Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. *Chemical Reviews*, **115**, 12839-12887.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00498>
- [7] Trasatti, S. (1972) Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behaviour of Metals: III. Electrolytic Hydrogen Evolution in Acid Solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **39**, 163-184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80485-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6)
- [8] Kempainen, E., Bodin, A., Sebok, B., Pedersen, T., Seger, B., Mei, B., Bae, D., Vesborg, P.C.K., Halme, J., Hansen, O., Lund, P.D. and Chorkendorff, I. (2015) Scalability and Feasibility of Photoelectrochemical H₂ Evolution: The Ultimate Limit of Pt Nanoparticle as an HER Catalyst. *Energy & Environmental Science*, **8**, 2991-2999. <https://doi.org/10.1039/C5EE02188J>
- [9] Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H. and Hu, X. (2011) Amorphous Molybdenum Sulfide Films as Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production in Water. *Chemical Science*, **2**, 1262-1267. <https://doi.org/10.1039/C1SC00117E>
- [10] Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S. and Hu, X. (2012) Fe, Co, and Ni Ions Promote the Catalytic Activity of Amorphous Molybdenum Sulfide Films for Hydrogen Evolution. *Chemical Science*, **3**, 2515-2525. <https://doi.org/10.1039/c2sc20539d>
- [11] Tran, P.D., Pramana, S.S., Kale, V.S., Mai, N., Chiam, S., Batabyal, S.K., Wong, L.H., Barber, J. and Loo, J. (2012) Novel Assembly of an MoS₂ Electrocatalyst onto a Silicon Nanowire Array Electrode to Construct a Photocathode Composed of Elements Abundant on the Earth for Hydrogen Generation. *Chemistry: A European Journal*, **18**, 13994-13999. <https://doi.org/10.1002/chem.201202214>
- [12] Tran, P.D., Chiam, S.Y., Boix, P.P., Ren, Y., Pramana, S.S., Fize, J., Artero, V. and Barber, J. (2013) Novel Cobalt/Nickel—Tungsten-Sulfide Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Generation from Water. *Energy & Environmental Science*, **6**, 2452-2459. <https://doi.org/10.1039/c3ee40600h>
- [13] Zhou, J., Dai, S., Dong, W., Su, X., Fang, L., Zheng, F., Wang, X., Shen, M. (2016) Efficient and Stable MoS₂ Catalyst Integrated on Si Photocathodes by Photoreduction and Post-Annealing for Water Splitting. *Applied Physics Letters*, **108**, Article ID: 213905. <https://doi.org/10.1063/1.4952739>
- [14] Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, C.G., Biacchi, A.J., Wiltrout, A.M., Lewis, N.S. and Schaak, R.E. (2013) Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 9267-9270. <https://doi.org/10.1021/ja403440e>
- [15] Feng, L., Vrubel, H., Bensimon, M. and Hu, X. (2014) Easily-Prepared Dinickel Phosphide (Ni₂P) Nanoparticles as an Efficient and Robust Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 5917-5921. <https://doi.org/10.1039/c4cp00482e>
- [16] Scanlon, M.D., Bian, X., Vrubel, H., Amstutz, V., Schenk, K., Hu, X., Liu, B. and Girault, H.H. (2013) Low-Cost Industrially Available Molybdenum Boride and Carbide as “Platinum-Like” Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Biphasic Liquid Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 2847-2857. <https://doi.org/10.1039/c2cp44522k>
- [17] Chen, W.F., Wang, C.H., Sasaki, K., Marinkovic, N., Xu, W., Muckerman, J.T., Zhu, Y. and Adzic, R.R. (2013) Highly Active and Durable Nanostructured Molybdenum Carbide Electrocatalysts for Hydrogen Production. *Energy & Environmental Science*, **6**, 943-951. <https://doi.org/10.1039/c2ee23891h>
- [18] McCrory, C.C.L., Jung, S., Ferrer, I.M., Chatman, S.M., Peters, J.C. and Jaramillo, T.F. (2015) Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 4347-4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>
- [19] McCrory, C.C.L., Jung, S., Peters, J.C. and Jaramillo, T.F. (2013) Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16977-16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- [20] Nakagawa, T., Beasley, C.A. and Murray, R.W. (2009) Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrO_x Nanoparticle Film. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12958-12961. <https://doi.org/10.1021/jp9060076>
- [21] Zhao, Y., Hernandez-Pagan, E.A., Vargas-Barbosa, N.M., Dysart, J.L. and Mallouk, T.E. (2011) A High Yield Synthesis of Ligand-Free Iridium Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 402-406. <https://doi.org/10.1021/jz200051c>
- [22] Raj, I.A. and Vasu, K. (1992) Transition Metal-Based Cathodes for Hydrogen Evolution in Alkaline Solution: Electrocatalysis on Nickel-Based Ternary Electrolytic Codeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 471-477. <https://doi.org/10.1007/BF01077551>
- [23] Fan, C., Piron, D.L., Sleb, A. and Paradis, P. (1994) Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 382-387. <https://doi.org/10.1149/1.2054736>
- [24] Chen, W.F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A.I., Marinkovic, N., Mucherman, J.T., Zhu, Y. and Adzic, R.R. (2012) Hy-

- drogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 6131-6135. <https://doi.org/10.1002/anie.201200699>
- [25] Wang, Y., Zhang, G., Xu, W., Wan, P., Lu, Z., Li, Y. and Sun, X. (2014) A 3D Nanoporous Ni-Mo Electrocatalyst with Negligible Overpotential for Alkaline Hydrogen Evolution. *ChemElectroChem*, **1**, 1138-1144. <https://doi.org/10.1002/celec.201402089>
- [26] Warren, E.L., McKone, J.R., Atwater, H.A., Gray, H.B. and Lewis, N.S. (2012) Hydrogen-Evolution Characteristics of Ni-Mo-Coated, Radial Junction, n⁺p-Silicon Microwire Array Photocathodes. *Energy & Environmental Science*, **5**, 9653-9661. <https://doi.org/10.1039/c2ee23192a>
- [27] Lin, Y., Battaglia, C., Boccard, M., Hettick, M., Yu, Z. and Ballif, C.W., Afer, J. and Javey, A. (2013) Amorphous Si Thin Film Based Photocathodes with High Photovoltage for Efficient Hydrogen Production. *Nano Letters*, **13**, 5615-5618. <https://doi.org/10.1021/nl403265k>
- [28] Fan, R., Min, J., Li, Y., Su, X., Zou, S., Wang, X. and Shen, M. (2015) N-Type Silicon Photocathodes with Al-Doped Rear P⁺ Emitter and Al₂O₃-Coated Front Surface for Efficient and Stable H₂ Production. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 213901. <https://doi.org/10.1063/1.4921845>
- [29] Fan, R., Dong, W., Fang, L., Zheng, F., Su, X., Zou, S., Huang, J., Wang, X. and Shen, M. (2015) Stable and Efficient Multi-Crystalline n⁺p Silicon Photocathode for H₂ Production with Pyramid-Like Surface Nanostructure and Thin Al₂O₃ Protective Layer. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 013902. <https://doi.org/10.1063/1.4905511>
- [30] Chen, D., Dai, S., Su, X., Xin, Y., Zou, S., Wang, X., Kang, Z. and Shen, M. (2015) N-Doped Nanodots/np⁺-Si Photocathodes for Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Chemical Communications*, **51**, 15340-15343. <https://doi.org/10.1039/C5CC05599G>
- [31] McKone, J.R., Warren, E.L., Bierman, M.J., Boettcher, S.W., Brunschwig, B.S., Lewis, N.S. and Gray, H.B. (2011) Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo Electrocatalysts for Hydrogen Evolution on Crystalline Si Electrodes. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3573-3583. <https://doi.org/10.1039/c1ee01488a>
- [32] Morales-Guio, C.G., Liardet, L., Mayer, M.T., Tilley, D., Gratzel, M. and Hu, X. (2015) Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu₂O Coated with Earth-Abundant Hydrogen Evolution Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 664-667. <https://doi.org/10.1002/ange.201410569>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org