

MoS₂ 非贵金属电催化剂负载对 p-InP 光阴极分解水性能的影响

袁 野¹ 罗文俊^{*2} 邹志刚^{*2,3}

(¹ 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210093)

(² 南京大学环境材料与再生能源研究中心,
南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

(³ 南京大学昆山创新研究院, 昆山 215347)

摘要: 将 MoS₂ 电催化剂负载在 InP 光阴极表面, 提升了 InP 光阴极光电化学分解水产氢性能, 确定了最优的 MoS₂ 电催化剂负载电量为 15 mC·cm⁻²; 在负载前后, 开启电势由 -100 mV 移动至 120 mV; 在 -0.35 V vs RHE 时, 电流密度由 15 mA·cm⁻² 提升至 43 mA·cm⁻²。另外, 通过改变入射光强和加入电子牺牲剂的方法进一步研究了 MoS₂ 负载 InP 光阴极产氢反应的限制步骤为光生电子与空穴在 InP 表面的复合。

关键词: 太阳能水分解; InP 光阴极; MoS₂ 助催化剂

中图分类号: O614.61⁺2; O614.37⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2093-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.295

Effect of Non-Noble Electrocatalyst MoS₂ Loading on Photoelectrochemical Property of an InP Photocathode for Water Splitting

YUAN Ye¹ LUO Wen-Jun^{*2} ZOU Zhi-Gang^{*2,3}

(¹ College of Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(² Eco-materials and Renewable Energy Research Center, National Laboratory of
Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(³ Kunshan Innovation Institute of Nanjing University, Kunshan, Jiangsu 215347, China)

Abstract: MoS₂ as a co-catalyst was loaded on the surface of a p-InP photocathode to improve the photoelectrochemical property. The optimum electrical quantity of MoS₂ loading was 15 mC·cm⁻². After the MoS₂ loading, onset potential of an InP photocathode was shifted from -100 mV to 120 mV, and current density was improved from 15 mA·cm⁻² to 43 mA·cm⁻² at -0.35 V vs RHE. Moreover, the limit step of a MoS₂/InP photocathode for hydrogen evolution was investigated by controlling light intensity and adding electron sacrificial agent into the electrolyte. Recombination of the photogenerated electrons and holes was the limit step on a MoS₂/InP photocathode for hydrogen evolution.

Key words: solar water splitting; an InP photocathode; MoS₂ co-catalysts

随着化石能源的枯竭以及日益严重的环境污染问题, 寻找一种可持续发展的清洁能源迫在眉

睫。太阳能作为取之不尽用之不竭的绿色可再生能源, 是未来人类社会能源消耗的重要来源之一。光

收稿日期: 2014-04-14。收修改稿日期: 2014-05-28。

国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2013CB632404, 2014CB239303)、国家自然科学基金(No.51272101)、江苏省自然科学基金(No.BK20130053)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjliao@nju.edu.cn, zgrou@nju.edu.cn

电化学分解水是一种将太阳能转化成清洁、可存储的氢气的技术^[1-3],与太阳电池不同,是一种新型的太阳能转换与利用的方式,具有广泛的发展前景。然而,目前光电化学分解水的太阳能产氢转化效率低制约其发展。目前很多可见光响应 n 型半导体光阳极材料,其中包括 Fe_2O_3 , BiVO_4 , Ta_3N_5 等已经被广泛研究^[6-8]。然而,这些材料在分解水的过程中需要较高的外加偏压。这需要能带位置和开启电势与之匹配的光阴极材料组合成 p-n 型双光子光电化学电池,从而实现无偏压的分解水。p-Si 光阴极在光电化学分解水产氢方面已经被广泛的研究,然而, p 型 Si 光阴极的开启电势太负,无法与上述常见的光阳极材料匹配实现无偏压分解水。因此,必须使用其它能带位置和开启电势更加合适的光阴极材料。p-InP 是目前报道的太阳能转换效率最高的光阴极材料,其带隙 1.3 eV,和太阳光谱非常匹配;另外,其拥有更正的开启电势,能提供更大的外加偏压,比 Si 电极更合适组成 p-n 双光子无偏压分解水系统^[9]。

光阴极材料上光生电子还原氢离子产生氢气,然而由于析氢过电位的存在,极大的限制其光电转换效率。为了提升性能,析氢电催化剂的负载必不可少。铂是目前最好的提升光电极光电化学分解水产氢性能的助催化剂,然而,作为贵金属,其高昂的价格也使其不能被大规模的推广应用。因此,近年来非贵金属电催化剂 MoS_2 被广泛研究,并被认为是—种非常有前景的产氢电催化剂^[10]。其与光电极的复合也被广泛研究;Tran 等^[11]将 MoS_2 负载在 p-Si 光阴极的表面,使得 p-Si 的光阴极性能显著提升;Anders 等^[12]将 MoS_2 负载在了 n⁺p-Si 上提升了其光电化学性能;Brian 等^[13]将 MoS_2 负载在了有 Ti 层保护的 n⁺p-Si 上提升了其光电化学性能。然而,截至目前仍然未见 MoS_2 负载在 InP 光阴极上的报道。

在本研究中,我们研究了 MoS_2 负载对 InP 光阴极光电化学析氢性能的影响,阐明了 MoS_2 负载 InP 的光还原 H^+ 的限制步骤,为进一步提升 InP 光阴极的性能提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

试验所用的原料包括:四硫代钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, Alfa Aesar), p-InP 单晶([100]面, Zn 掺杂,载流子浓度 $1 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 合肥科晶材料技术有限

公司),硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, Alfa Aesar),硫酸(H_2SO_4 , 南京化学试剂有限公司),丙酮(南京化学试剂有限公司),蒸馏水,硝酸(南京化学试剂有限公司),盐酸(南京化学试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯试剂,使用前未经进一步提纯。

1.2 p-InP 单晶的表面预处理

将 InP 单晶先用丙酮和蒸馏水洗涤,并且浸泡在体积比为 2:1:1 的 $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 溶液中 1 min,去除 InP 表面的氧化层和其他污染物。用磁控溅射仪在 InP 单晶的一面镀上一层约 100 nm 的 Au 薄膜,将镀了 Au 膜的 InP 单晶放在管式炉中在 N_2 气氛, 400°C 下烧 1 min,以便形成欧姆接触层。用导电银胶将 Cu 棒粘在有 Au 膜的 InP 表面,为了避免背面的电流泄漏和在测试过程中的腐蚀,用环氧树脂胶将 Au 膜一侧密封绝缘,防止漏电流产生。

1.3 MoS_2 助催化剂的光电化学沉积

光电沉积过程在 500 W Xe 灯光源的光照条件下进行,利用电化学工作站(CHI-633C, 上海辰华)控制电沉积过程。 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的水溶液作为沉积电解液,上述预处理后的 InP 单晶片作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, Ti 薄片作为对电极以避免 Pt 对实验结果的影响。沉积过程中使用 $-0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 的沉积电压,实验中通过调节了沉积电量以获得不同 MoS_2 沉积量的样品。在光电化学沉积完成后,用蒸馏水仔细洗涤电极,去除表面残留的电解液。

1.4 样品的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 230 FEI Co)对样品的形貌进行表征。测试时将样品用导电胶粘在测试台上,测试时加速电压为 15 kV,工作距离 5 mm。运用电子能谱仪(XPS, PHI 5000 Versa Probe)对样品的成分组成进行表征,该电子能谱仪使用单色化 Al 靶射线源,功率为 25 W,高压 15 kV;谱图条件为:通过能 58.7 eV,步长 0.125 eV,真空度 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。用 $\text{C}1s(284.6 \text{ eV})$ 峰对结果进行标定。

1.5 光电化学测试

在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液($\text{pH} \approx 0$)中对样品的光电化学性能进行表征,利用线性扫描的方法得到样品的 $I-V$ 曲线,扫描速度 $3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 500 W Xe 灯作为测试光源,光强为 $450 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。本实验中的所有电势利用下面的公式换算成为可逆氢电极电势(RHE)^[6]:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059 \text{pH}$$

1.6 法拉第效率

利用三电极体系测量 InP 光电极的法拉第效率, 负载了 MoS₂ 的 InP 单晶作为工作电极, Pt 薄片作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 外加偏压为 0 V (vs RHE)。测试过程中, 以空气质量 (air mass, AM) 1.5 太阳光模拟器作为光源, 样品的面积为 1 cm²。系统被封闭在一个密封反应器中, 在测试之前, 通入 Ar 排除反应器中空气。利用气相色谱仪 (Agilent, 490 Micro GC) 对反应过程中释放的 H₂ 和 O₂ 的进行测定。该气相色谱仪用 5A 分子筛色谱柱, 材质为不锈钢, 长 10 m, 内径为 0.25 mm, 以氩气为载气, 流量为 30 mL·min⁻¹, 进样口温度为 110 °C, 柱箱温度为恒温 80 °C, 进样方式为 15 min 每次自动进样, 不分流, 进样体积 2 μL, 热导检测器。柱箱温度为恒温, 80 °C。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌以及成分确定

图 1(a) 是未负载的 InP 表面的 SEM 图像。InP 单晶表面非常光滑, 没有任何起伏。图 1(b) 是负载 MoS₂ 后 InP 样品的 SEM 图像。从图中可以看出, 不规则的 MoS₂ 颗粒分布在 InP 的表面, 颗粒大小大小为 200 nm 左右。

为了测定表面颗粒的成分, 我们利用 XRD 分析样品组成, 由于负载在 InP 表面的 MoS₂ 的量比较少, 因此, XRD 检测不到任何和 MoS₂ 相关的信息。我们同时采用了 XPS 分析的手段分析表面颗粒组成。图 2 是表面 MoS₂ 颗粒的 XPS 谱图, 其中 (a) 为 Mo 3d 的峰, (b) 为 S 2p 的峰, Mo 3d 的峰分别在 232.2 eV 和 229.2 eV, S 2p 的峰在 161.8 eV 和 162.9 eV 的位置上, 这都和文献中所报道的 MoS₂ 的 XPS 数据

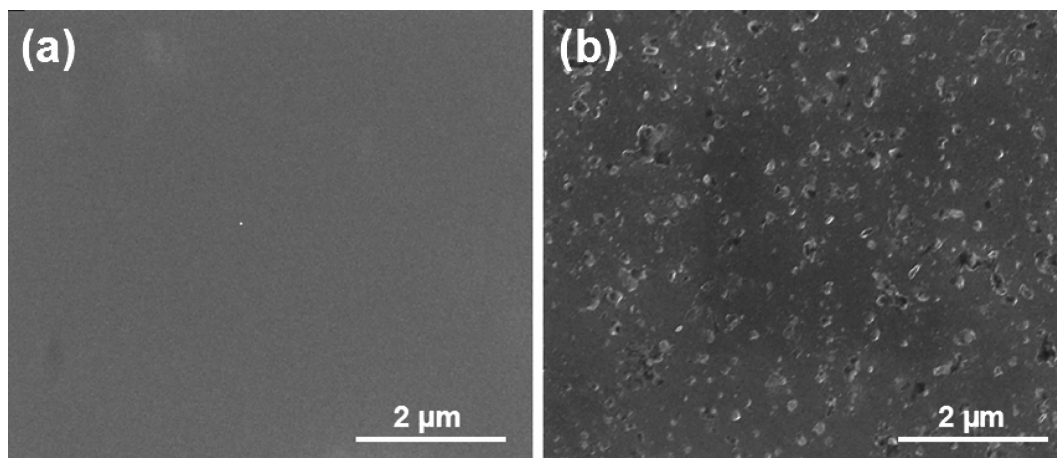


图 1 (a) InP 电极表面 SEM 图像, (b) 负载了 MoS₂ 的 InP 电极表面的 SEM 图像

Fig.1 (a) SEM image of bare InP photocathode, (b) SEM image of MoS₂ loaded InP photocathode

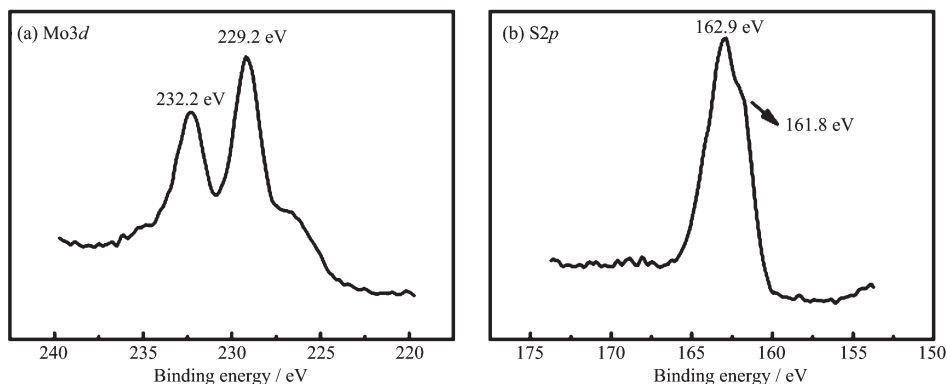


图 2 InP 表面的 MoS₂ 的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of MoS₂ on the InP photocathodes

吻合^[1]。另外 Mo 和 S 的元素含量比是 2.02, 因此, 我们将表面的颗粒确定为 MoS_2 。

2.2 MoS_2 助催化剂的负载量对 InP 光阴极产氢光电化学性能的影响

图 3(a) 是不同负载量 MoS_2 的 InP 样品 I - V 曲线图。 MoS_2 的光电化学沉积过程是两电子参与反应的过程: $[\text{MoS}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoS}_2 + 2\text{S}^{2-}$ ^[11]。我们通过调节不同的沉积电量来获得不同的负载量的样品。从图中可以看出, MoS_2 的负载可以显著提升 InP 光电化学产氢性能, 当负载电量当到达 15 mC 时, 负载的 InP 光电极性能达到最优值。这可能是因为当负载量过少时, 光阴极中受光激发产生的电子转移到表面, 助催化剂负载量的不足不能够及时将电子传导给电解液中, 造成了光阴极表面的电子富集, 从而限制了光电化学转化; 如果负载量过多, 那么助催化剂本身的光吸收和光散射将造成光损失, 从而造成整体性能的降低。

图 3(b) 中是空白 InP 样品与最优的 MoS_2 负载的 InP 样品光电化学性能的比较。在负载了 MoS_2

之后, InP 光阴极分解水出氢的开启电势(光电流斜率最大点切线与暗电流交点的电势定义为开启电势^[6])能够从负载前的 -100 mV 移动至负载后的 120 mV; 在相对于可逆氢电极电势 0 V 时, InP 的光电流也能由未负载时的 0 提高到 $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。开启电势的移动是因为 MoS_2 降低了产氢反应的反应势垒, 使得反应更容易进行。

2.4 MoS_2 负载 InP 光阴极上产氢反应的限制步骤

图 4(a) 是负载了 MoS_2 的 InP 样品在不同光照强度下的 I - V 曲线。图 4(b) 是在 -0.4 V (vs RHE) 时, 光电流与相对光强的关系(我们将图 4(a) 中的 $273 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 定义为 1 单位光强)。从图 4 中, 很好的展现了负载了 MoS_2 的 InP 样品随着光强的增加光电流在不断的提升, 光强与电流密度呈线性关系。也就是说, 当光强增大时, 光生载流子增多, MoS_2 负载的 InP 样品光电流仍然以线性增加, 因此, MoS_2 具备将光生电子传导进入电解液使之发生反应的能力, 光电极在进行析氢反应时, 电子传输顺畅, 这一步并不是光电极产氢反应的限制步骤。

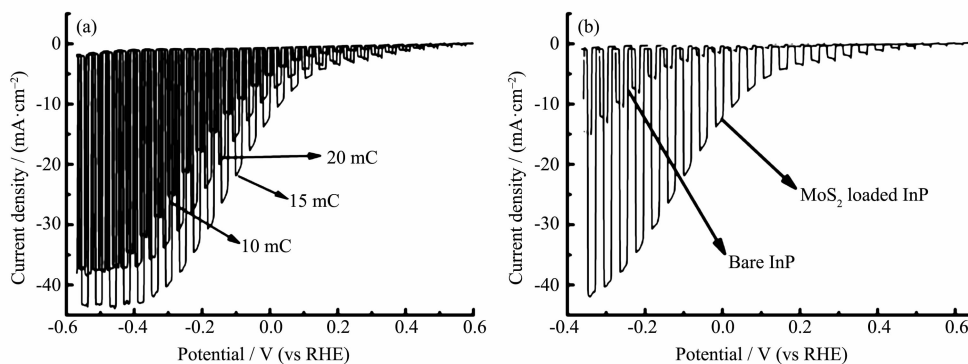


图 3 (a) 不同 MoS_2 负载量的 InP 的 I - V 曲线, (b) MoS_2 负载的 InP 光阴极与空白的 InP 光阴极的 I - V 曲线, 电解液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

Fig.3 (a) I - V curves for different amounts of MoS_2 on InP photocathode prepared by controlling electric quantity, (b) I - V curves for with and without MoS_2 loaded InP photocathodes measured in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution under illumination

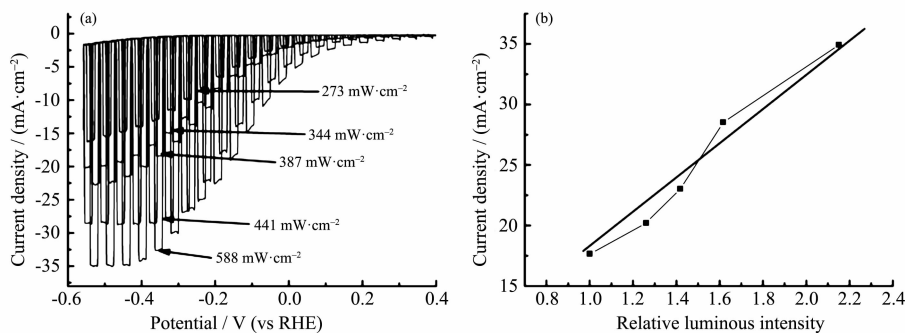


图 4 (a) 不同光照强度下的 MoS_2 负载的 InP 光阴极的 I - V 曲线, (b) -0.4 V vs RHE 时, 相对光强与电流密度的关系

Fig.4 (a) I - V curves of MoS_2 loaded InP photocathode under different luminous intensities, (b) Relationship between relative luminous intensity and the current density at -0.4 V vs RHE

通过加入牺牲剂的方法,可以方便地研究光生电子在 InP 光阴极表面的复合过程。我们将 Eu(NO₃)₃ 作为电子牺牲剂加入到 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,测试了未负载的 InP 的光电化学性能,与 InP 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中的光电化学性能对比(见图 5)。尽管

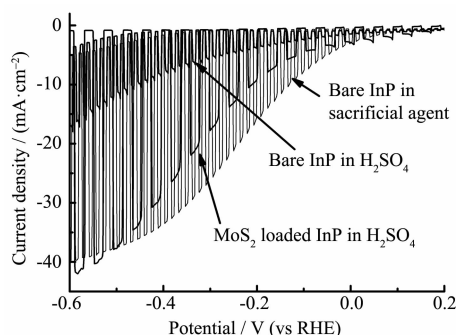


图 5 InP 在加入与未加入 Eu(NO₃)₃ 牺牲剂的电解液中的 *I-V* 曲线以及 MoS₂ 负载的 InP 样品的 *I-V* 曲线

Fig.5 *I-V* curves for bare InP tested in H₂SO₄ solution with and without Eu(NO₃)₃ and *I-V* curve for MoS₂ loaded InP tested in H₂SO₄ solution

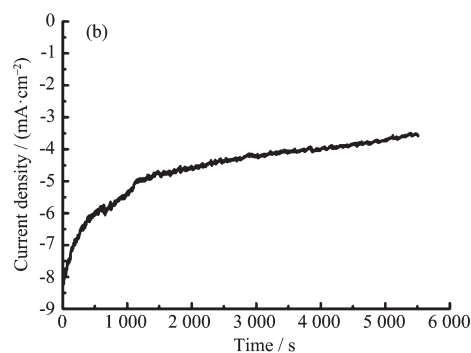
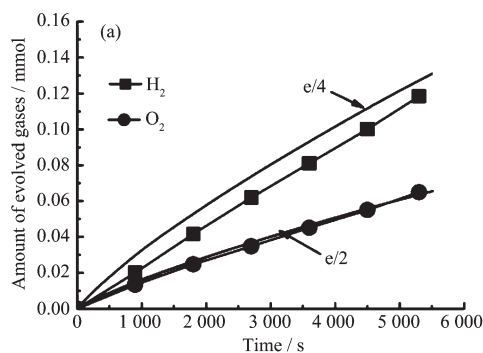


图 6 (a) MoS₂ 负载的 InP 样品在 AM 1.5 G 下的产氢量与时间的关系, (b) MoS₂ 负载的 InP 样品的 *I-t* 曲线

Fig.6 Relationship between the amount of gases evolved by MoS₂ loaded InP and time, under AM 1.5 G illumination, (b) *I-t* curve of MoS₂ loaded InP photocathode

3 结 论

将 MoS₂ 利用光电化学沉积的方法沉积在 p-InP 光阴极的表面,并研究了其对 InP 光阴极光电化学性能的影响。确定了在 InP 光阴极上的最优 MoS₂ 负载电量是 15 mC·cm⁻²。开启电势由 -100 mV 移动至 120 mV,电流密度显著提升。然而进一步的研究表明,MoS₂ 负载的 InP 电极并没有完全消除表面复合的影响,因此,通过调节 MoS₂ 的尺寸,以及构筑复合材料等方法提升 MoS₂ 电催化的活性,将可以进一步的提升 InP 的光电化学析氢性能。

负载 MoS₂ 后,InP 在 H₂SO₄ 电解液中的光电流有显著提升。然而,与加牺牲剂的光电流相比,MoS₂ 负载 InP 在 H₂SO₄ 溶液中的光电流依然较低,这说明 MoS₂ 负载依然没有完全使光生电子用于还原 H⁺。因此,进一步的增加 MoS₂ 电催化剂的活性将进一步提升 InP 光阴极还原 H⁺ 的性能。从图 1(b) 的扫描电镜中可以看出,MoS₂ 的尺寸太大,这不利于电催化性能,因此,可以通过调节 MoS₂ 的颗粒尺寸,或者将 MoS₂ 与 C 材料复合的方法来进一步提升 InP 光阴极光电化学产氢效率^[14-15]。

2.5 法拉第效率

为了确定光电流是来自于水分解而不是电极自身的光腐蚀,我们对光电极的法拉第效率进行了测试。图 6 是负载了 MoS₂ 的 InP 光阴极产氢的量与时间的关系。在外加偏压为 0 V vs RHE,太阳光模拟器为光源,光强为 100 mW·cm⁻² 条件下测试法拉第效率。在反应的过程中,H₂ 和 O₂ 的气泡非常明显。H₂ 和 O₂ 的法拉第效率分别约为 88% 和 95%,这说明光电极上发生的反应主要是水分解反应。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:6446-6473
- [3] Li Z S, Luo W J, Zhang M L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**:347-370
- [4] Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. *ChemSusChem*, **2011**,**4**: 432-449
- [5] Park Y, McDonald K J, Choi K S. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**:2321-2337
- [6] Cao D P, Luo W J, Feng J Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**:752-759

- [7] Luo W J, Yang Z S, Li Z S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:4046-4051
- [8] Li M G, Luo W J, Cao D P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:11016-11020
- [9] Lee M H, Takei Kuniharu, Zhang J J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:10760-10764
- [10] Berit H, Poul G M, Jacob B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:5308-5309
- [11] Tran P D, Pramana S S, Kale V S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**:13994-13999
- [12] Anders B L, Thomas P, Paolo M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,**15**:20000-20004
- [13] Brian S, Anders B L, Peter C K V, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:9128-9131
- [14] Anders B L, Sren K, Sren D, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:5577-5591
- [15] Xiang Q J, Yu J G, Mietek J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 6575-6578