

光电沉积 Co-Pi 对 Ta₃N₅ 水分解性能的影响及机理

李明雪* 韩 奎 李 艳

(中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

摘要: Co-Pi 是一种低廉高效的氧化水产氧助催化剂, 助催化剂负载方法及条件是光阳极太阳能水分解效率提升的关键因素之一。以光阳极材料 Ta₃N₅ 为基底, 针对光电沉积助催化剂 Co-Pi 开展了一系列研究, 研究表明光电沉积 Co-Pi 过程中, 照射光强的影响较小, 而外加偏压和负载电量的影响很大, 是 Co-Pi 负载的关键因素; 通过阻抗谱测试定量分析了 Co-Pi 负载条件对 Ta₃N₅/电解液界面载流子运输的影响, 表明 Co-Pi 负载电压和电量直接影响界面光生载流子的传输, 进而决定了 Ta₃N₅ 水分解性能的高低; 发现最优负载偏压对不同的 Ta₃N₅ 均适用, 而最优负载电量和光阳极的表面粗糙度存在正相关关系, 要针对光阳极表面粗糙度调节助催化剂负载条件。

关键词: 太阳能水分解; Ta₃N₅; Co-Pi; 光电沉积

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0441-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.053

Effect and Mechanism of Co-catalyst Co-Pi Impregnation by Light Assisted Electrodeposition on Solar Water Splitting Properties of Ta₃N₅ Photoanodes

LI Ming-Xue* HAN Kui LI Yan

(College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: Co-Pi is a cheap and high efficient co-catalyst for water splitting. The impregnation method of co-catalyst is very important for water splitting property of photoanode. Therefore, in this work, for Ta₃N₅ photoanode, a series of studies about co-catalyst Co-Pi impregnation by light assisted electrodeposition have been developed. The results suggest that the incident light intensity during the Co-Pi impregnation process has little effect on the water splitting property, while the loading potential and the loading charge have great influence on the water splitting property of Ta₃N₅. In addition, the transfer of carriers on Ta₃N₅/electrolyte interface has been studied by electrochemical impedance spectroscopy test and simulation. The results suggest that the photo-generated carriers transfer can be efficiently regulated by controlling the loading potential and loading charge during the impregnation process to improve the water splitting property of Ta₃N₅. More importantly, the best loading potential of Co-Pi keeps almost unchanged for Ta₃N₅ with different roughness, while the best loading charge has positive correlation with the surface roughness of the photoanode, therefore, the loading charge should be adjusted by the roughness of photoanode.

Keywords: solar water splitting; Ta₃N₅; Co-Pi; light assisted electrodeposition

收稿日期: 2015-10-15。收修改稿日期: 2015-12-06。

国家自然科学基金青年基金(No.51502339)、江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金(No.BK20140197)和中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资金(No.2014QNA55)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lmx_cumt@126.com

太阳能是一种重要的可再生清洁能源,是目前各国能源研究的重点^[1]。但是目前太阳能存在辐射不稳定、能量密度低、转换效率低等缺点^[2-3]。光电化学太阳能分解电池类似植物的光合作用,能够利用太阳能,通过分解水,直接把太阳能转化为可存储的清洁化学能氢能,从而解决太阳能利用中存在的问题,具有光明的应用前景^[4-9]。在光电化学电池(Photoelectrochemical cell, PEC)系统中,半导体光阳极材料的选择是关键。 Ta_3N_5 是目前报道的具有应用潜力的光阳极材料之一。 Ta_3N_5 的带隙为 2.1 eV,可实现可见光利用;且其价带位置低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电位(1.23 V),导带位置高于 H^+/H_2 的氧化还原电位(0 V),是少数具有无外加偏压分解水潜能的半导体材料之一,其理论太阳能转化效率高达 16%^[10-12]。我们之前报道通过表面复合中心剥离能够提升 Ta_3N_5 的太阳能分解水效率,制备高性能 Ta_3N_5 光阳极,具有一定的研究基础^[10]。

但是,由于光阳极表面水氧化速率较缓慢,产生的大量光生电子和空穴的复合严重降低了其分解水效率。 Ta_3N_5 光阳极也不例外,由于电极表面水氧化过程较慢,实验报道的 Ta_3N_5 光电流和其理论值相比仍有很大差距^[10-15]。助催化剂负载有助于加快光阳极表面的水氧化速率,从而显著提高 PEC 系统的太阳能分解水效率^[16-17]。因此,对于半导体光阳极助催化剂负载的研究具有重要的意义。

2008 年 Nocera 研究组报道了一种钴基磷酸产氧助催化剂(含有磷酸盐的钴基非晶氢氧化物,Co-Pi)^[18]。和常规的贵金属基产氧助催化剂相比,Co-Pi 价格低廉且效率高。研究表明,表面负载 Co-Pi 能够有效降低 Fe_2O_3 、 BiVO_3 等半导体光阳极光电流开启电势,提高其太阳能分解水性能^[19-20]。和传统的电沉积方法负载 Co-Pi 相比^[9],在电沉积过程中用光照射半导体光阳极,能够促使光阳极中产生光生空穴-电子,其中的光生空穴能够将溶液中的 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} ,进而生成 Co-Pi,实现 Co-Pi 的光电沉积负载。这种方法有望将 Co-Pi 均匀地负载在半导体薄膜表面,避免了缺陷处 Co-Pi 聚集,有利于减少光生空穴和电子的复合,充分提升水分解效率,具有重要的研究意义^[21]。然而,目前关于助催化剂 Co-Pi 负载和光阳极的关系及规律仍不清楚,全面分析光电沉积负载 Co-Pi 的条件,有效建立半导体光阳极结构和 Co-Pi 光电沉积负载条件之间的联系,定量研究 Co-Pi 光电沉积负载条件对光阳极载流子输运、

分解水效率的影响机制的报道还很少^[19-20]。而上述分析能够为提升半导体光阳极分解水效率提供有益参考。

因此,本文以 Ta_3N_5 为光阳极,调控光电沉积负载 Co-Pi 的条件、研究负载条件对 Ta_3N_5 界面载流子输运及太阳能分解水性能的影响、建立光电沉积负载 Co-Pi 条件和光阳极结构间的联系,期望能为其它半导体光阳极表面光电沉积负载 Co-Pi 及负载其它助催化剂提供有益参考。

1 实验部分

1.1 Ta_3N_5 薄膜的制备

通过金属 Ta 片氧化再氮化法制备 Ta_3N_5 电极。具体步骤为:将清洗过的 Ta 片放入马弗炉中分别在 580、600、620、640 $^{\circ}\text{C}$,空气气氛下煅烧 30 min,得到一组 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 电极;然后把得到的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 放入管式炉中,在氨气气氛下于 850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 8 h,得到 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$,氨气流量为 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 电化学及光电化学性能表征

电化学及光电化学测试采用三电极系统, Ta_3N_5 半导体光阳极作为工作电极,Pt 片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比。电化学工作站为上海辰华产 CHI600B 型,电解液为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液。阻抗谱(EIS)测试也采用三电极系统,采用型号为 Solartron 1260+1287 的电化学工作站。光电化学测试中所用光源为日本产 (USHIO optical Modulex, 500 W) 氙灯,为光电流及阻抗谱测试提供稳定光源,所有测试过程入射光强度保持恒定。

1.3 光电沉积负载助催化剂 Co-Pi

首先配制 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸钾缓冲溶液 (pH=7);然后向缓冲溶液中加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,配制 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 缓冲溶液;最后,采用光辅助电沉积方法将助催化剂 Co-Pi 负载在 Ta_3N_5 光阳极表面。光电沉积负载过程中以氙灯作为光源提供稳定的光照,并通过功率调节调控入射光强度,并调控光电沉积负载 Co-Pi 过程中的外加偏压和负载电量。

2 结果与讨论

2.1 光电沉积负载 Co-Pi 对 Ta_3N_5 分解水性能的影响

光电流的大小能够反映 PEC 体系分解水效率的高低。将金属 Ta 片分别在 580、600、620、640 $^{\circ}\text{C}$ 氧化再氮化得到一组厚度不同的 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$ 光阳极,

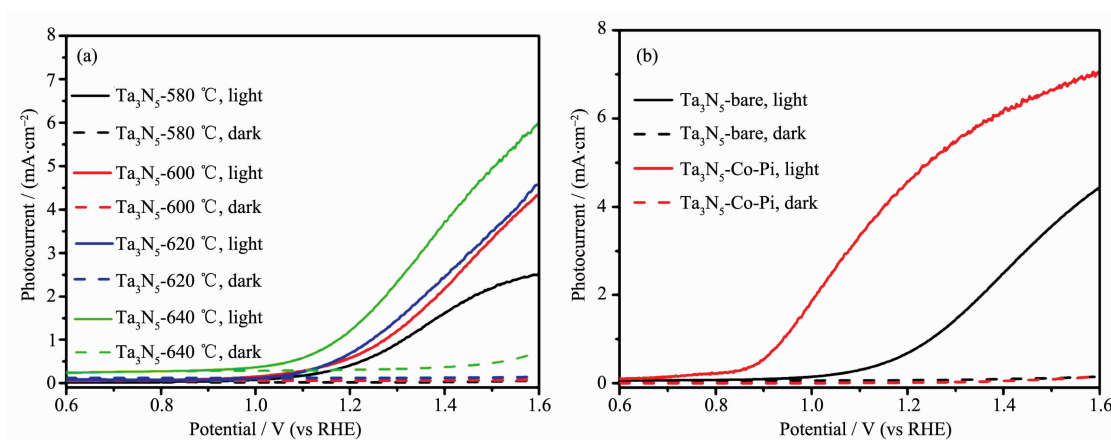


图1 (a) 不同氧化温度下氧化再氮化制备的 Ta_3N_5 光阳极的光电流-电压曲线;
(b) Ta_3N_5 -620 °C 光阳极负载前后的光电流-电压曲线

Fig.1 (a) Photocurrent-potential curves of Ta_3N_5 photoanodes of different oxidation temperature;
(b) Photocurrent-potential curves of Ta_3N_5 -620 °C before and after Co-Pi loading

其光电流如图 1a 所示。随着氧化温度的提升, Ta_3N_5 的光电流不断增大。以 Ta_3N_5 -620 °C 样品为例, 在其表面通过光电沉积方法负载助催化剂 Co-Pi, 负载前后的光电化学分解水性能如图 1b 所示 (经 XPS 测定, 负载后样品表面 Co 和 Ta 的原子个数比为 0.50)。光电沉积负载 Co-Pi 后, Ta_3N_5 的开启电势明显负移, 和负载前相比, 开启电势降低约 0.3 V; 且 Co-Pi 负载后 Ta_3N_5 的光电流大幅提升, Co-Pi 负载后 Ta_3N_5 光电流是负载前光电流的 6 倍 (测试偏压 1.23 V(vs RHE, 下同))。基于上述分解水优势, 本文重点研究光电沉积负载 Co-Pi 的条件。

2.2 光电沉积负载 Co-Pi 的负载条件

光电沉积负载 Co-Pi 过程中, 外界光照是光生空穴产生的基础, 而光生空穴是 Co-Pi 负载的基础; 外加偏压影响空穴的输运行为, 从而直接影响 Co-Pi 负载; 负载电量则直接决定了 Co-Pi 的负载量。而

目前光照强度、偏压、负载电量对 Co-Pi 负载的影响尚不明确。本文给出了 Co-Pi 负载过程中光照强度 (图 2a, 负载偏压为 0.55 V, 电量为 $1.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)、外加偏压 (图 2b, 负载光强为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 负载电量为 $1.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)、负载电量 (图 2c, 负载光强为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 外加偏压为 0.55 V) 对 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 半导体光阳极分解水性能的影响。为直观确定负载后 Ta_3N_5 表面 Co-Pi 的含量, 表 1 给出了不同条件下负载 Co-Pi 后, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 电极表面 Co 和 Ta 的原子个数比。结果表明, 负载光强在 $40\sim 150 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 光电流大小相似, 说明光电沉积负载助催化剂过程中光照强度对负载后光阳极分解水性能提升的影响较小; 负载偏压在 0.45~0.65 V, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 光电流较大, 低于或高于此偏压范围, Ta_3N_5 光电流均迅速减小; 且随着负载电量的提升, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 的光电流不断升高, 负载电量为 $1.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

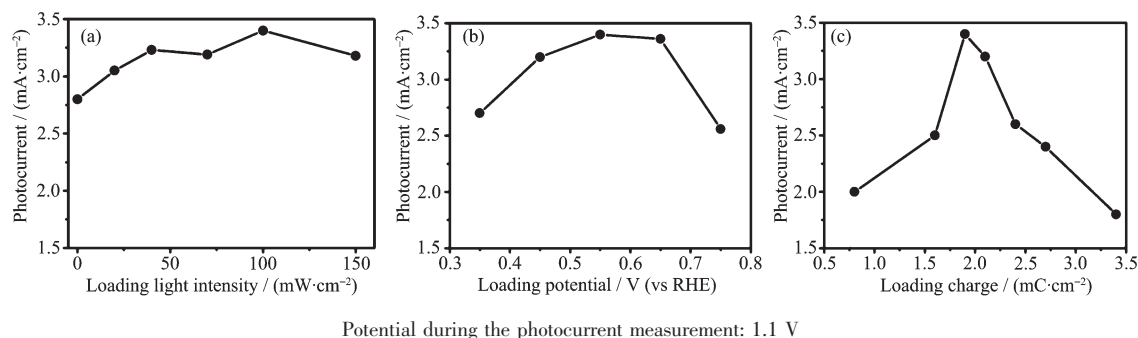


图2 光电沉积负载Co-Pi 过程中照射光强 (a), 负载偏压 (b), 负载电量 (c) 和 Ta_3N_5 -620 °C/Co-Pi 光阳极的光电流之间的关系
Fig.2 Relationship between photocurrent of Ta_3N_5 -620 °C/Co-Pi and the light intensity during Co-Pi loading (a), the potential during Co-Pi loading (b), and the Co-Pi loading charge (c)

表 1 不同条件光电沉积负载 Co-Pi 后 Ta_3N_5 表面 Co 和 Ta 的原子个数比
Table 1 Atom ratio of Co and Ta in Ta_3N_5 after Co-Pi loading by different condition

Loading light intensity / ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$N_{\text{Co}} / N_{\text{Ta}}$	Loading potential / V	$N_{\text{Co}} / N_{\text{Ta}}$	Loading charge / ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$N_{\text{Co}} / N_{\text{Ta}}$
20	0.52	0.35	0.38	0.8	0.30
50	0.49	0.45	0.50	1.6	0.38
70	0.51	0.55	0.50	1.9	0.50
100	0.50	0.65	0.49	2.4	0.74
150	0.50	0.75	0.46	3.4	0.85

时, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 的光电流最高, 之后, 随着负载电量的升高, $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 的光电流反而下降。综上所述, 负载偏压和负载电量为助催化剂 Co-Pi 光电沉积负载的关键因素。对 $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$, Co-Pi 的最优负载偏压和电量分别为 0.55 V, $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.3 Co-Pi 负载条件对 Ta_3N_5 /电解液界面载流子输运影响

Ta_3N_5 分解水性能的高低直接取决于光生载流子的传输效率。电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 是研究半导体中载流子传输的有力工具^[22-23]。本文测试了不同负载偏压及负载电量下 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Co-Pi}$ 的 EIS 谱, 并定量给出了 Co-Pi 负载条件对光生载流子传输的影响。阻抗环半径的大小直接反映电极/电解液界面的载流子输运情况, 阻抗环半径越小, 载流子输运效率越高。图 3a、b 表明, 无论暗态还是光照条件下, 负载偏压为 0.55 V 时阻抗环半径最小, Ta_3N_5 的界面载流子输运效率最高。为定量分析, 以图 3c 为电路图, 对图 3a、b 的 EIS 进行模拟, 图 3c 中 C_{SC} 、 R_{SC} 分别表示 Ta_3N_5 空间电荷层的电容和电阻, C_{H} 、 R_{CT} 分别表示 Ta_3N_5 亥姆赫兹层的电容和固液界面传输电阻。 R_{CT} 能够定量反应出光阳极/电解液界面的载流子输运。表 2 给出了模拟得到的 R_{CT} 。暗态下, 0.55 V 的 R_{CT}

为 0.35 V 的 R_{CT} 的 76%, 为 0.75 V 的 R_{CT} 的 60%; 而光照下, 0.55 V 的 R_{CT} 仅为 0.35 V 的 R_{CT} 的 68%, 为 0.75 V 的 R_{CT} 的 35%, 表明负载偏压直接影响了光阳极界面载流子输运效率, 进而影响光阳极分解水效率, 且光照下负载偏压对界面光生载流子输运的影响更加显著。

表 2 不同负载偏压下 $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$ 在暗态及光照下的固液界面传输电阻 R_{CT}

Table 2 Simulated R_{CT} of $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$ after Co-Pi loading with different loading potential

Loading potential / V	R_{CT} / Ω	
	Dark	Light
0.35	11 270	51
0.55	8 659	35
0.75	14 320	99

相似地, EIS 能够有效分析负载电量对 Ta_3N_5 分解水性能影响的根本原因, 如图 4 所示。暗态下, 负载电量越大, 阻抗环越小; 而在光照条件下, Co-Pi 负载电量为 $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Ta_3N_5 的阻抗环最小。 R_{CT} 的模拟值如表 3 所示, 和暗态的情况不同, 光照下负载电量为 $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 Ta_3N_5 的 R_{CT} 最低, 负载电量低于或高于 $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, R_{CT} 都明显增加。这一结果说明, Co-Pi 的最优负载量为 $1.9 \text{ mC} \cdot$

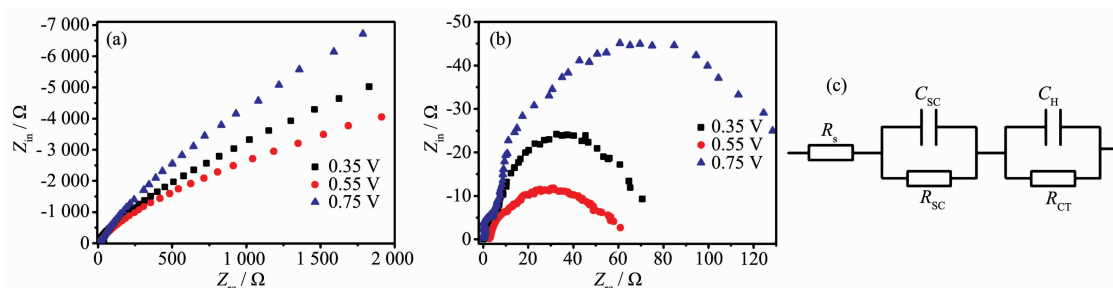


图 3 不同负载偏压下光电沉积负载 Co-Pi 后, $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$ 在暗态 (a) 及光照 (b) 下的阻抗谱 (EIS); (c) EIS 谱模拟电路图
Fig.3 EIS spectra of $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$ in the dark (a) and under irradiation (b) of $\text{Ta}_3\text{N}_5-620^\circ\text{C}$ after Co-Pi loading with different loading potential; (c) Circuit to simulate the EIS data

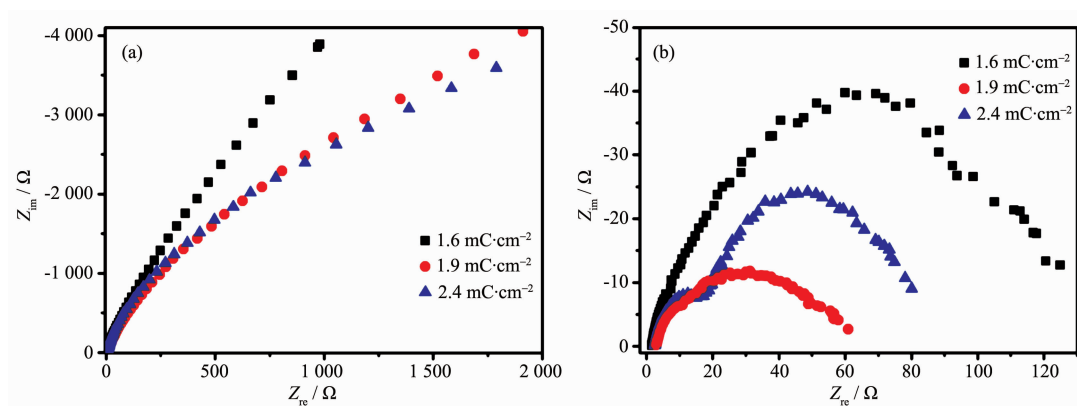


图4 不同沉积电量光电沉积负载 Co-Pi 后, Ta_3N_5 -620 °C在暗态 (a)及光照 (b)下的阻抗谱(EIS)

Fig.4 EIS spectra of Ta_3N_5 -620 °C in the dark (a) and under irradiation (b) of Ta_3N_5 -620 °C after Co-Pi loading with different loading charge

表3 不同 Co-Pi 负载量下, Ta_3N_5 -620 °C在暗态及光照下的固液界面传输电阻 R_{CT}

Table 3 Simulated R_{CT} of Ta_3N_5 -620 °C after Co-Pi loading with different loading charge

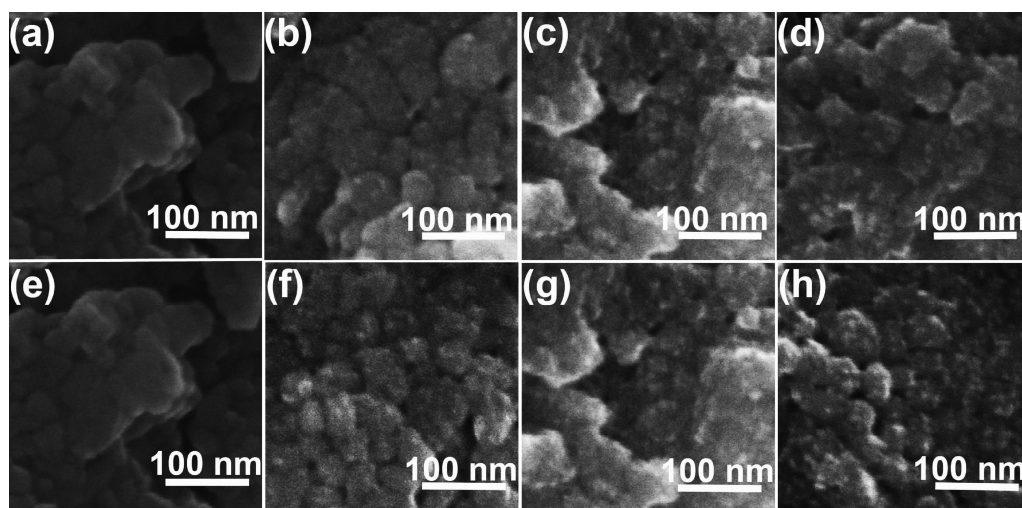
Loading charge / ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{CT} / Ω	
	Dark	Light
1.6	12 350	90
1.9	8 659	35
2.4	7 736	53

cm^{-2} , 负载量过小或过大都会影响 Ta_3N_5 /电解液界面处的光生载流子输运, 对分解水性能产生负面影响。这和前面负载电量对 Ta_3N_5 分解水性能的研究结果一致。因此, 在光电沉积负载 Co-Pi 过程中, 担

载电量是关键因素。

2.4 Ta_3N_5 光阳极分解水性能及载流子输运行为与 Co-Pi 分布的关系

综上所述, Co-Pi 负载条件直接影响 Ta_3N_5 界面载流子输运。不同条件下负载 Co-Pi 后的 Ta_3N_5 光阳极的表面形貌如图 5 所示, 表面元素比例如表 4 所示。图 5a、5b、5c 和 5d 分别为负载前、保持负载电量 $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, 调节负载偏压的 SEM 图。和未负载时相比, 0.35 V 负载 Co-Pi 后 Ta_3N_5 表面有点状 Co-Pi 存在; 提高负载偏压至 0.55 V , Ta_3N_5 表面点状 Co-Pi 增多; 而进一步提高负载偏压至 0.75 V , Ta_3N_5 表面 Co-Pi 分布和 0.55 V 时相似。如表 4 所示, 不同负载偏压下, Ta_3N_5 表面的 N_N/N_{Ta} 基本保持不变 (约



(a), (e) Ta_3N_5 without Co-Pi loading; after Co-Pi loading with loading charge of $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, under loading potential of 0.35 V (b), 0.55 V (c), 0.75 V (d); after Co-Pi loading under loading potential at 0.55 V , with loading charge of $1.6 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (f), $1.9 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (g) and $2.4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (h)

图5 不同条件光电沉积负载 Co-Pi 前后 Ta_3N_5 表面 SEM 图

Fig.5 SEM images of Ta_3N_5 before and after Co-Pi loading under different conditions

表 4 不同条件光电沉积负载 Co-Pi 前后 Ta₃N₅ 表面原子比例 N_O/N_{Ta} 、 N_N/N_{Ta} 和 N_{Co}/N_{Ta} Table 4 Atom ratio of N_O/N_{Ta} , N_N/N_{Ta} and N_{Co}/N_{Ta} of Ta₃N₅ before and after Co-Pi loading by different condition

	N_O/N_{Ta}	N_N/N_{Ta}	N_{Co}/N_{Ta}
Ta ₃ N ₅	0.35	1.43	0
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-0.35 V	0.36	1.42	0.38
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-0.55 V	0.36	1.44	0.50
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-0.75 V	0.41	1.43	0.46
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-1.6 mC·cm ⁻²	0.34	1.45	0.38
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-1.9 mC·cm ⁻²	0.36	1.44	0.50
Ta ₃ N ₅ /Co-Pi-2.4 mC·cm ⁻²	0.35	1.44	0.74

为 1.44); 除 0.75 V 负载后 N_O/N_{Ta} 略有升高 (为 0.41), 其它负载偏压下负载 Co-Pi 后 Ta₃N₅ 表面 N_O/N_{Ta} 基本不变 (约为 0.36), N_O/N_{Ta} 升高表明 Ta₃N₅ 表面被氧化; 负载偏压从 0.35 V 升高至 0.55 V, Ta₃N₅ 表面 N_{Co}/N_{Ta} 升高 (从 0.38 升至 0.50), 表明 Ta₃N₅ 表面 Co-Pi 负载量随着偏压升高而增多, 而偏压继续升高至 0.75 V, N_{Co}/N_{Ta} 和 0.55 V 时相比变化不大 (从 0.50 降至 0.46), 表明随着负载偏压进一步升高, 表面 Co-Pi 负载量不再继续升高。经以上分析可知, 在光电沉积负载 Co-Pi 的过程中, 负载偏压低于 0.55 V 时, 可通过提高负载偏压提高 Ta₃N₅ 表面 Co-Pi 的负载量, 从而加快 Ta₃N₅ 表面载流子输运效率, 提高分解水效率; 当负载偏压高于 0.55 V 时, 将造成 Ta₃N₅ 表面氧化, 氧化产生的氧杂质作为光生载流子复合中心将导致载流子复合^[1], 降低载流子输运效率, 反而降低分解水效率。

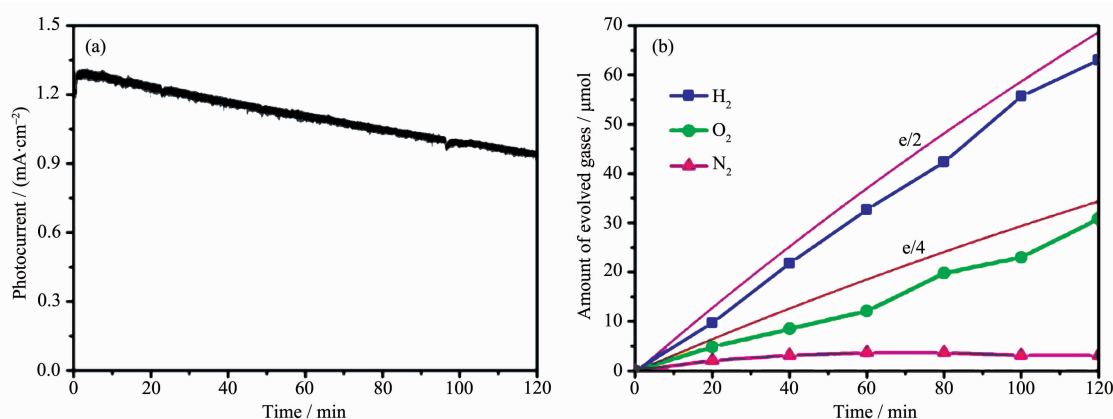
图 5e、5f、5g 和 5h 分别为负载前, 保持负载偏压 0.55 V, 调节负载电量的 SEM 图, 表明随着负载电量的升高, Ta₃N₅ 表面点状 Co-Pi 也不断增加。由表 4 可知, Co-Pi 负载电量提升对 Ta₃N₅ 表面 N_O/N_{Ta} 及 N_N/N_{Ta} 几乎没有影响 (N_O/N_{Ta} 约为 0.35, N_N/N_{Ta} 约为 1.44), 而 N_{Co}/N_{Ta} 随着负载电量的升高不断增大 (随着负载电量的增大, N_{Co}/N_{Ta} 从 0.38 提高至 0.50, 继续提高到 0.74), N_{Co}/N_{Ta} 越大则 Ta₃N₅ 表面 Co-Pi 负载量越大。综合分析可知, Co-Pi 的最优负载电量为 1.9 mC·cm⁻², 低于此最优负载电量 Co-Pi 在 Ta₃N₅ 表面的负载量不足, 不能够充分加快光生载流子的输运, 而高于此最优负载电量则 Co-Pi 在 Ta₃N₅ 表面的负载量过剩, 也会降低光生载流子输运效率。

综上分析, Ta₃N₅ 光阳极表面产氧反应的速率较慢, 光生电子和空穴在 Ta₃N₅ 的空间电荷层积累, 造成 Ta₃N₅ 表面载流子分离、传输效率低, 大量电子

和空穴在表面缺陷态和中间产物处复合, Ta₃N₅ 光电流及分解水效率低。助催化剂 Co-Pi 能够捕获光生空穴, 减少电子和空穴表面复合, 提高 Ta₃N₅ 表面电子和空穴的分离及输运效率, 加快水氧化的反应速率, 降低水氧化过电势, 显著提高 Ta₃N₅ 光电流及分解水效率。且光电沉积负载方法通过传输至光阳极表面的空穴诱导沉积 Co-Pi, 实现了 Co-Pi 在 Ta₃N₅ 表面空穴出现处的负载, 降低了光生空穴迁移到助催化剂 Co-Pi 的距离, 从而减少空穴迁移过程中与电子复合的几率。因此, 光电沉积负载助催化剂的方法更有利于减少空穴和电子的表面复合, 能够加快光阳极表面水氧化动力学过程, 提高分解水效率。并且助催化剂 Co-Pi 的负载量对 Ta₃N₅ 表面光生载流子的输运有很大影响, Co-Pi 的负载量过少或过多均会降低 Ta₃N₅ 表面载流子输运效率, 增加载流子的复合, 降低水氧化速率。通过控制负载偏压及负载电量能够有效调节 Ta₃N₅ 表面 Co-Pi 的负载量, 从而调控 Ta₃N₅ 表面的水氧化速率。

2.5 Ta₃N₅ 光阳极法拉第效率测试

为了证明 Ta₃N₅/Co-Pi 分解水的产物, 我们测试了 Co-Pi 负载后的 Ta₃N₅-620 °C (负载光强为 100 mW·cm⁻², 负载偏压为 0.55 V, 负载电量为 1.9 mC·cm⁻²) 的光稳定性及产 H₂、产 O₂ 的法拉第效率, 如图 6 所示。2 h 的光稳定性测试后, 光电流衰减了约 30%, 产 H₂、产 O₂ 的法拉第效率分别为 88%、77%。上述法拉第效率均高于 70%, 因此, 光电流主要还是来自于分解水反应而非 Ta₃N₅ 薄膜自身的腐蚀。对于氮化物光阳极, 其产 H₂ 的法拉第效率要高于产 O₂ 的法拉第效率, 原因为光生空穴在氧化 H₂O 的同时还可能氧化 Ta₃N₅ 薄膜, 生成 N₂。我们通过 XPS 测试了光稳定性测试前后 Ta₃N₅/Co-Pi 表面的元素原子比, 表面 N_O/N_{Ta} 由测试前的 0.36 增长到测试后的 0.49, N_N/N_{Ta} 由测试前的 1.44 降为测试后



Light source is the Xenon lamp, the potential during the i - t test is 1.23 V

图6 Ta_3N_5 -620 °C/Co-Pi 的 i - t 曲线 (a)和在 i - t 测试中生成的气体量和时间的关系 (b)

Fig.6 i - t curve (a) and the time courses of gas evolution (b) of Ta_3N_5 -620 °C/Co-Pi

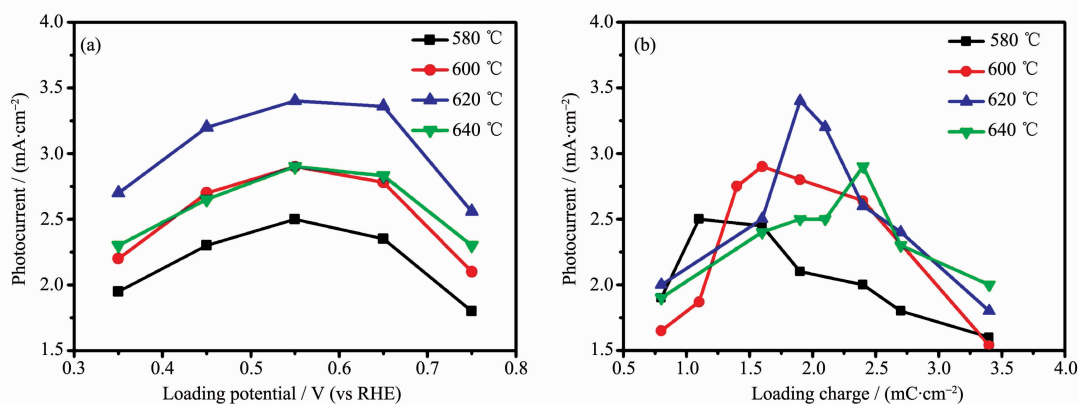
的 1.32, $N_{\text{Co}}/N_{\text{Ta}}$ 由测试前的 0.50 降为测试后的 0.39。光稳定性测试后表面 N、Co 含量明显减少,而 O 含量明显升高,证实了在测试过程中 Ta_3N_5 薄膜确实部分被氧化,且 Co-Pi 在测试过程中随 Ta_3N_5 表面氧化有脱落现象。

2.6 光阳极结构与 Co-Pi 负载条件关系

以上均是以 Ta_3N_5 -620 °C 为例研究了光电沉积 Co-Pi 的条件。Co-Pi 负载条件是否能够适用于其它光阳极? 我们分别研究了 Ta_3N_5 -580 °C、 Ta_3N_5 -600 °C、 Ta_3N_5 -640 °C 的负载偏压及负载电量和光电流的关系,如图 7 所示。图 7a 表明,对于不同氧化温度制备的 Ta_3N_5 , 负载偏压都会对 Ta_3N_5 /Co-Pi 光电流产生显著影响,且负载偏压和光电流之间的关系并不因 Ta_3N_5 的制备温度不同而异。对于不同氧化温度制备的 Ta_3N_5 , 0.55 V 均为最优负载偏压。图 7b

表明,对于不同氧化温度制备的 Ta_3N_5 , 负载电量均为 Co-Pi 光电沉积负载的关键因素。但不同于负载偏压的一致规律性,随着 Ta_3N_5 制备过程中氧化温度的提升,Co-Pi 最优负载电量也逐渐升高, Ta_3N_5 -580 °C 的最优负载电量最低,为 $1.2 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$,而 Ta_3N_5 -640 °C 的最优负载电量提高了一倍,提升至 $2.4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。探究光阳极和助催化剂负载条件之间的关系能够有助于预测助催化剂最优负载量,是实现助催化剂可控负载的关键。

制备过程中氧化温度的不同导致了 Ta_3N_5 薄膜具有不同的表面形貌及粗糙度。如图 8a~8d 所示,随着氧化温度的升高, Ta_3N_5 表面更为粗糙,表面起伏更大。如图 8e 所示为通过表面轮廓仪测试得到的不同氧化温度制备的 Ta_3N_5 的表面粗糙度,随着氧化温度的升高, Ta_3N_5 表面粗糙度不断提升。图 9a



Potential during the photocurrent measurement: 1.1 V

图7 光电沉积负载 Co-Pi 过程中负载偏压 (a), 负载电量 (b)和不同温度下氧化制备的 Ta_3N_5 光阳极的光电流之间的关系

Fig.7 Relationship between photocurrents of Ta_3N_5 samples with different oxidation temperature and the potential during Co-Pi loading (a), and the Co-Pi loading charge (b)

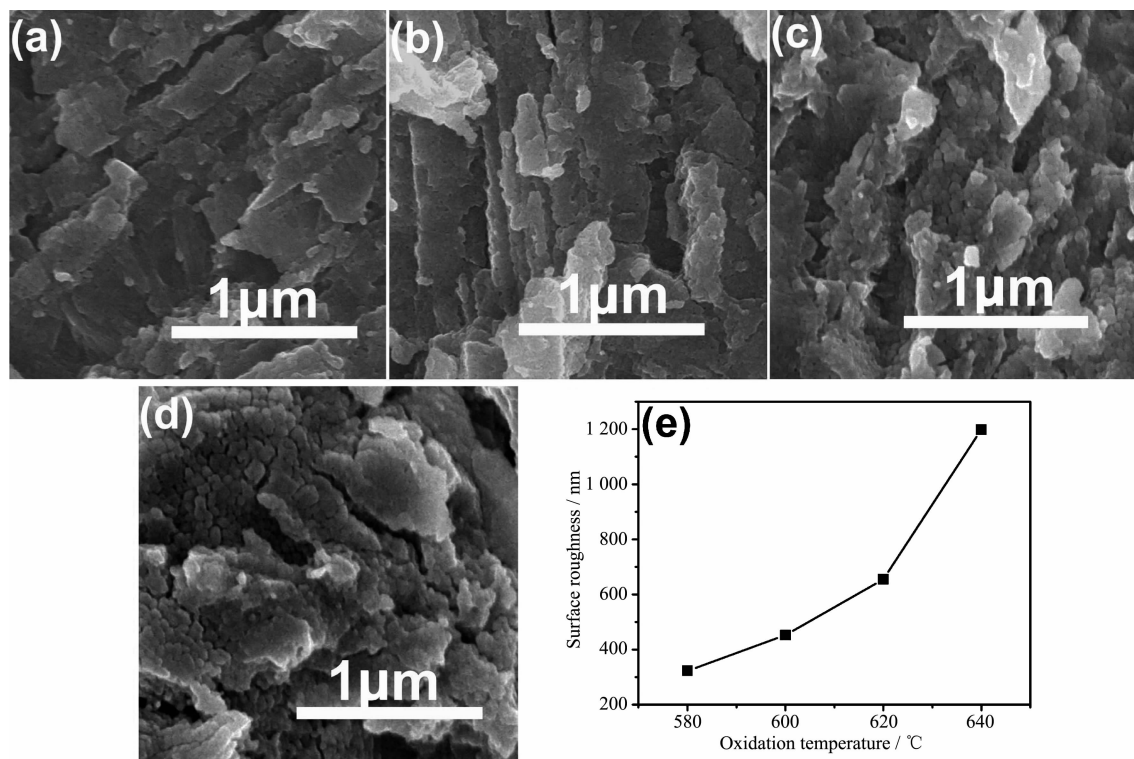


图 8 不同氧化温度下氧化再氮化制备的 Ta_3N_5 光阳极的 SEM 图: (a) 580 °C、(b) 600 °C、(c) 620 °C 和 (d) 640 °C; (e) 不同氧化温度的 Ta_3N_5 的表面粗糙度

Fig.8 SEM images of Ta_3N_5 samples with different oxidation temperature: (a) 580 °C, (b) 600 °C, (c) 620 °C and (d) 640 °C; (e) Surface roughness of Ta_3N_5 samples

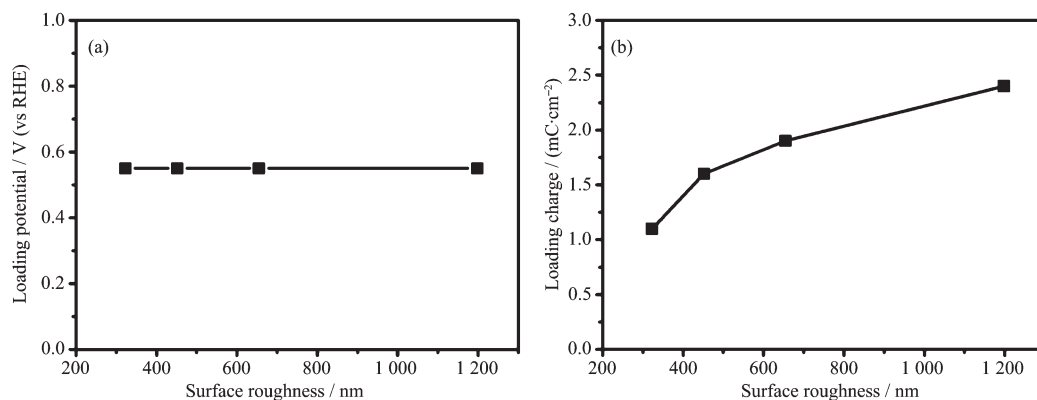


图 9 (a) 光阳极表面粗糙度和最优 Co-Pi 加载偏压之间的关系; (b) 光阳极表面粗糙度和最优 Co-Pi 加载电量之间的关系

Fig.9 (a) Relationship between surface roughness and optimal Co-Pi loading potential of Ta_3N_5 samples; (b) Relationship between surface roughness and optimal Co-Pi loading charge of Ta_3N_5 samples

表明光阳极表面粗糙度和 Co-Pi 最优加载电压间没有明显联系,任何粗糙度的 Ta_3N_5 的最优加载电压均为 0.55 V。图 9b 给出了光阳极表面粗糙度和 Co-Pi 最优加载电量之间的关系,表明随着光阳极表面粗糙度的提升,Co-Pi 最优加载电量也不断提升。半导体光阳极的表面粗糙度和光电沉积 Co-Pi 最优担

载电量呈正相关关系,表面粗糙度越大,其 Co-Pi 光电沉积的最优加载电量也越大。建立光阳极表面粗糙度和加载电量的关系是光电沉积助催化剂的关键。因此,以一种特定光阳极为基础优化得到的 Co-Pi 光电沉积条件,不能直接应用于不同的半导体光阳极。

3 结 论

以氧化氮化法制备了 Ta₃N₅ 光阳极,系统研究了光电沉积负载助催化剂 Co-Pi 对 Ta₃N₅ 分解水性能的影响及机理。研究表明,光电沉积负载过程中的照射光强对 Co-Pi 负载影响较小,而外加偏压和负载电量是 Co-Pi 负载的关键条件;光电沉积负载的 Co-Pi 能够均匀分布于光阳极表面,且低偏压下调节负载偏压和负载电量能够调控 Co-Pi 的负载量;本研究进一步通过阻抗谱定量分析了 Ta₃N₅ 光阳极和电解液之间的载流子输运机制,发现 Co-Pi 负载条件直接影响界面载流子输运,进而影响光阳极分解水性能;值得注意的是 Co-Pi 最优负载偏压对所有 Ta₃N₅ 都成立,而最优负载电量并不恒定,随着半导体光阳极表面粗糙度的提高,最优负载电量也不断提升。

参考文献:

- [1] Lewis N S. *Science*, **2007**,**315**(5813):798-801
- [2] Bahadori A, Nwaoha C. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **2013**,**18**: 1-5
- [3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, **2002**,**297** (5590):2243-2245
- [4] Sun Yan(孙艳), Yan Kang-ping(闫康平). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(12):2740-2746
- [5] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-8
- [6] Huang Yi-Cao(黄益操), Zhao Zhe-Fei(赵浙菲), Zheng Hua-Jun(郑华均), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):133-139
- [7] Grätzel M. *Nature*, **2001**,**414**(6861):338-344
- [8] Kronawitter C X, Vayssieres L, Shen S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(10):3889-3899
- [9] Li G Q, Bai Y, Zhang W F, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, **139**(2):1009-1013
- [10] Li M, Luo W, Cao D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52** (42):11016-11020
- [11] Liu G, Shi J, Zhang F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**(28):7295-7299
- [12] Zhen C, Wang L, Liu G, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49** (29):3019-3021
- [13] Liao M, Feng J, Luo W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22** (14):3066-3074
- [14] Li Y, Takata T, Cha D, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(1):125-131
- [15] Higashi M, Domen K, Abe R. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4** (10):4138-4147
- [16] Li Z S, Luo W J, Zhang M L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**117**:6172-6184
- [17] Tilley S D, Cornuz M, Sivula K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(36):6405-6408
- [18] Kanan M W, Nocera D G. *Science*, **2008**,**321**(5892):1072-1075
- [19] Zhong D K, Cornuz M, Sivula K, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(5):1759-1764
- [20] Pilli S K, Deutsch T G, Furtak T E, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:7032-7039
- [21] Kronawitter C X, Mao S S, Antoun B R. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**,**98**(9):092108
- [22] Klahr B, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(9):4294-4302
- [23] Klahr B, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(6):7626-7636