

电化学和新能源

粒子转移法制备 CuFeO_2 光阴极用于光电化学水分解孙睿远^{1,2}, 秦伟龙², 周扬^{*2}

(1. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 光电化学 (PEC) 水分解是一种利用太阳能制氢的先进技术, 被广泛认为是与目前工业上其他制氢技术比较更具有潜力和环境友好性的方法。粒子转移法制备的颗粒光电极因其优越的光电化学性能表现, 被认为是一种太阳能分解水器件光电极的有效制备方法之一。通过探索制备稳定和高效的颗粒型光阴极的研究, 阐述光阴极在光电化学分解水中的关键问题及其在实现太阳能水分解中的潜在应用。通过采用粒子转移法成功制备了颗粒型 CuFeO_2 光阴极, 并将其用于太阳能水还原反应。实验结果表明, 在酸性缓冲液测试条件下, CuFeO_2 光阴极表现出较高的光电流密度和稳定性。此外, 将 Pt 作为助催化剂负载在 CuFeO_2 光阴极表面, 光阴极的光电流密度提高近 40 倍。

关键词: 光电化学; 粒子转移法; 光阴极; CuFeO_2 ; 颗粒光电极; 助催化剂

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)11-0074-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0247

Preparation of CuFeO_2 Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting by Particle Transfer Method SUN Ruiyuan^{1,2}, QIN Wei-long², ZHOU Yang^{*2} (1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Photoelectrochemical (PEC) water splitting is an advanced technology for hydrogen production from solar energy, which is widely recognized as a more promising and environmentally friendly method in comparison with other hydrogen production technologies that are currently available in industry. Particulate photoelectrodes prepared by the particle transfer method are considered one of the effective preparation methods for photoelectrodes of solar decomposition water devices due to their superior photoelectrochemical performance. This study explored the preparation of stable and efficient particulate photocathodes and illustrated the key issues of photocathodes in the photoelectrochemical decomposition of water and their potential applications in realizing solar water splitting. The particle-type CuFeO_2 photocathode was successfully prepared by using the particle transfer method and used in the solar water reduction reaction. The experimental results showed that the CuFeO_2 photocathode exhibited high photocurrent density and stability under acidic buffer test conditions. In addition, by loading Pt as a co-catalyst on the surface of the CuFeO_2 photocathode, the photocurrent density of the photocathode was increased by nearly fourty times.

Key words: photoelectrochemistry; particle transfer method; photocathode; CuFeO_2 ; particulate photoelectrode; co-catalyst

石油、天然气和煤炭等资源是目前使用最广泛的燃料^[1], 但其不可再生的特性决定了无法满足未来人类对能源的大量需求。因此, 寻找一种可再生的清洁能源迫在眉睫, 氢能因热能高、可再生、燃烧产物环保的特点, 是当下的能源研究热点之一。在太阳能制氢的几种方法中, 光电化学 (Photoelectrochemistry, PEC) 分解水是指表面含有吸光半导体材料的光电极在外接电压和光照的条件下生成载流子, 载流子将水直接分解成氢气和氧气的一种化学反应过程。将 n 型半导体制成的光阳极和 p 型半导体制成的光阴极串联组成五

外接电压的光电化学 (PEC) 器件可以将太阳能直

收稿日期: 2024-04-14; 网络首发日期: 2024-05-07

基金项目: 窄带隙多元氧化物水分解光电极助催化剂的空穴提取增强效应研究项目 (LZ21B03000)。

作者简介: 孙睿远 (1997-), 男, 甘肃武威人, 硕士生, 主要研究方向为光电化学水分解制氢光阴极的材料开发和电极制备工艺。

通讯作者: 周扬, E-mail: zhouyang@nimte.ac.cn。

引用本文: 孙睿远, 秦伟龙, 周扬. 粒子转移法制备 CuFeO_2 光阴极用于光电化学水分解 [J]. 化学试剂, 2024, 46(11): 74-80。

接转化为氢气和氧气,是当前最有前景的氢能制备技术之一^[2]。相较于太阳能电池与电催化耦合装置,PEC 器件装置简单,且减少了将太阳能转化电能的中间环节,降低了资源的消耗。

在当前的研究中,n 型光阳极催化剂初步具备了大光电流、高稳定性和低成本的特点。与之匹配的稳定、价廉的 p 型光阴极仍然有待开发研究^[3-6]。p 型硅基和铜基氧化物具备高光催化活性的特点,且带隙一般在 1.1~1.7 eV 范围内,易与多数高性能的光阳极匹配组建 PEC 器件。但大多数 p 型硅基和铜基氧化物,如 c-Si 和 Cu_2O ^[7,8] 的催化活性都不易保持长时间的稳定。本文研究对象是具有窄带隙、起始电位高和在水溶液中具有相对较好的耐久性优点的 p 型 CuFeO_2 ^[9] 材料。解决了 CuFeO_2 材料存在电荷传输性能差、催化效率低的问题。

常见的颗粒光电极,采用电沉积^[10,11]、喷涂^[12]、丝网印刷^[13]等方式,将颗粒直接沉积到特定的导电基底上。然而制备出的颗粒型光电极往往有多层颗粒材料堆积在电极表面,易对光电极造成电阻高、光吸收能力差和电荷传输效率低影响。为降低多层材料颗粒对光电极性能造成的影响,采用了一种新型的颗粒光电极制备方法,即粒子转移法^[14]。此种方法制备的光电极表面往往仅负载单层的材料颗粒,大大增加了可吸光的颗粒与作为导电层的金属基底的电接触,更有利于电荷的产生与在颗粒表面和金属基底之间转移^[15]。此外,粒子转移法的制备过程可选择能够与颗粒材料形成欧姆接触的金属材料作为基底,进一步促进载流子(空穴)在颗粒与金属基底界面间的传输^[16,17]。

本文通过粒子转移法制备 CuFeO_2 颗粒光阴极,使用 Ni 金属(功函数 5.1 eV)^[18] 作为与 CuFeO_2 接触的金属基底,避开了对功函数较高的昂贵稀有金属的使用需求。此外,还研究了在 CuFeO_2 光电极表面沉积助催化剂铂(Pt)^[19] 的作用机理和性能提升。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

C2350M 型电化学工作站(武汉科斯特仪器有限公司);D8 ADVANCE DAVINCI 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司);Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜(加速电压为 8 kV,日本

Hitachi 公司);VZZ-300 型真空镀膜设备(中国微纳真空技术有限公司);100 H 型 LED 455 nm 光源(北京中教金源科技有限公司)。

五水硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)(上海麦克林生化科技股份有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS)、硝酸(HNO_3)、过氧化氢(30%, H_2O_2)(国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇、正丙醛、异丙醇(IPA)、磷酸(85%, H_3PO_4)、氯铂酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);镍(Ni)、锡(Sn)(石家庄特嘉斯新型材料科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 CuFeO_2 粉末的制备

通过水热法合成单相 CuFeO_2 ,具体情况如下:将 0.01 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.01 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01 mol SDS(十二烷基硫酸钠)加入到 7.5 mL 蒸馏水和 30 mL 无水乙醇溶液中,后搅拌均匀后放入 50 °C 水浴锅中直至试剂完全溶解形成混合溶液。将 35 mL(0.2 mol/L) NaOH 溶液滴加到上述混合溶液中搅拌均匀,得到胶体悬浮液。将 1 mL 正丙醛加入胶体悬浮液中搅拌 30 min 形成悬浮液。然后,将该悬浮液转移到不锈钢高压反应釜中,在 180 °C 加热条件下水热反应 36 h。反应结束后,将得到的溶液用蒸馏水、体积浓度 3% 的 HNO_3 和无水乙醇反复洗涤数次后干燥,得到 CuFeO_2 粉末。

1.2.2 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的制备

CuFeO_2 粉末使用粒子转移法制作颗粒光阴极,具体步骤如下:将 30 mg CuFeO_2 粉末置于 1 mL 异丙醇中超声 15 min 后得到悬浮液。将悬浮液均匀滴到 1 cm×3 cm 玻璃片后干燥处理。干燥后的玻璃片放置热蒸镀设备中,在 CuFeO_2 粉末表面依次沉积镍(Ni)和锡(Sn)金属,形成具有导电和支撑作用的复合层。将复合层从玻璃表面揭下,此时的复合层由表至里的顺序为多层 CuFeO_2 粉末层、Ni 金属层、Sn 金属层。将复合层放入置于去离子水中的平面夹具中,超声剥离过量的 CuFeO_2 粉末,而后制成 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极。

1.2.3 光电极性能测试

$\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的性能测试使用三电极体系光电化学测试系统。其中,工作电极为 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极,对电极使用铂(Pt)电极,参比电极使用饱和 Ag/AgCl 电极。电化学伏安

测试(CV)扫描速度为 10 mV/s,光照时间为 2 s,扫描电位区间为 0.4~1.1 V vs.RHE,光电测试所用光源为 455 nm 的 LED 单色光源(光强为 50 mW/cm²)。电化学测试所使用的缓冲液有两种:0.5 mol/L H₃PO₄/KOH(pH 6.5)的缓冲液和 0.5 mol/L H₃BO₃/KOH(pH 9)的缓冲液,加入 4%体积比 H₂O₂ 作牺牲试剂。测试电势与 Ag/AgCl(*E*_{versus Ag/AgCl})电势的换算公式为: $E(\text{vs RHE}) = E(\text{vs Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.059 \times \text{pH}$ 。光电极的稳定性测试在相同的缓冲体系和光源下进行,对光电极施加 0.5 V vs.RHE 的电压。

1.2.4 光电极负载助催化剂及其光电性能测试

采用光电化学沉积方法在 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极的表面沉积助催化剂 Pt。光源使用 455 nm 的单色 LED 光源,在 0.5 mol/L H₃BO₃/KOH(pH 9)的缓冲液中加入 15×10^{-3} mol/L H₂PtCl₆。将 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极放入上述溶液中,采用 *i-t* 电化学测试方法(恒电位极化),试验条件为 0.73 V vs.RHE、连续光照 10~20 min,用去离子水冲洗光电沉积 Pt 后的 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极。Pt/CuFeO₂/Ni/Sn 复合光阴极的光电化学测试方法与 1.2.3 中光电极的性能测试方法相同,测试溶液为 pH 6.5 的磷酸缓冲液。对沉积 Pt 前后的 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极进行电化学阻抗测试,测试条件在 455 nm 的单色 LED 光源(50 mW/cm²)照射下,施加偏压为 0.6 V vs. RHE,阻抗范围 10 kHz~1 Hz、交流振幅 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 CuFeO₂ 材料的结构与形貌表征

水热法制备的 CuFeO₂ 粉末材料,通过 XRD 表征确定晶体结构。图 1 为 180 °C 温度下水热反应 36 h 制备的 CuFeO₂ 样品的 X 射线衍射图,尖锐的 X 射线衍射峰说明材料高度结晶。根据测试结果,衍射图可以指标化为具有菱面体 3R 结构的单一铜铁矿型 CuFeO₂ (PDF#39-0246),证明水热法制备的 CuFeO₂ 具有单晶结构。从 10°~80°的衍射范围,依次对应菱面体 3R-CuFeO₂ 的各个晶面,特征衍射峰出现在 31.23°、35.69°、40.20°和 55.23°处,分别对应于 CuFeO₂ 的(006)、(012)、(104)和(018)晶面,这些尖锐而明显的衍射峰证明 CuFeO₂ 样品的结晶度较好。在 35.69°处的衍射峰明显强于其他峰,说明在晶体合成的过程中存在生长取向。在 33.12°处有

一个杂质峰,经单峰分析确定为 Fe₂O₃ 的(121)晶峰,说明在水热反应过程中生成了 Fe₂O₃。然而,根据图谱发现,其含量较低,对材料产生影响的可能性较低。水热合成 CuFeO₂ 的纯度和结构受合成条件的影响,尤其温度和合成时间是对水热法合成颗粒材料的两个重要条件,此外,这些条件还对颗粒的尺寸以及厚度有重要作用。

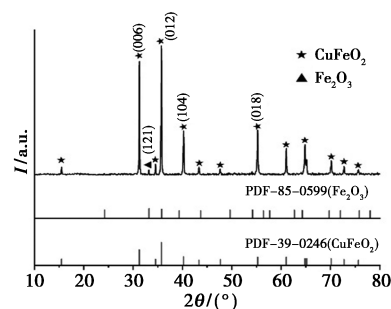
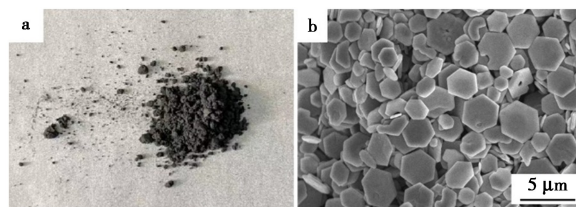


图 1 CuFeO₂ 材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectrum of CuFeO₂

粒子转移法适用于一些形状规则,表面平整的晶体材料。这些材料作为粒子层时,能与金属基底牢固地接触,形成一种半导体材料与基底的面接触。图 2a 为 CuFeO₂ 粉末的宏观形貌,是一种淡黑色的粉末,带隙宽度为 1.2 eV。图 2b 为 CuFeO₂ 粉末微观形貌 SEM 图,大部分晶粒已经完全成型,呈现六角状结构且边缘棱角清晰,证实了晶粒结晶度较高;晶粒尺寸分布在 1~3.5 μm。水热法制备的 CuFeO₂ 晶粒形状较为规则,单个晶粒表面平整,为后续通过粒子转移法制备 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极时,颗粒层与金属层形成良好的接触提供基础。此外,经超声剥离多余 CuFeO₂ 粉末后,仍能保留薄且均匀的 CuFeO₂ 粉末附着在 Ni/Sn 金属层上,确保 CuFeO₂ 的吸光、降低 CuFeO₂ 与 Ni/Sn 之间的接触电阻。



a. 水热法合成的粉末形貌; b. SEM 图谱

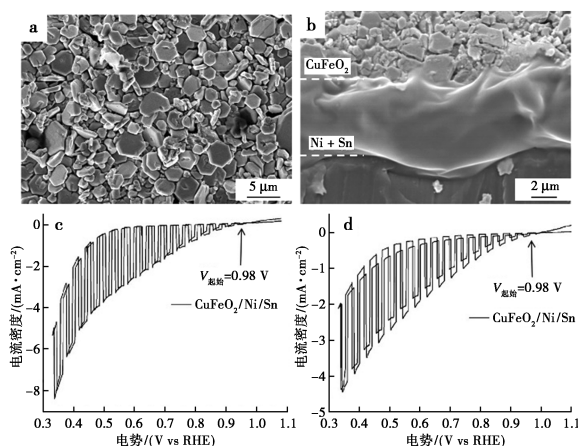
图 2 CuFeO₂ 材料的宏观和微观形貌

Fig.2 Macroscopic and microscopic morphology of CuFeO₂ material

2.2 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极的光电化学性能测试

图 3a、3b 为 CuFeO₂/Ni/Sn 光阴极的表面和

截面形貌。图 3a 中 CuFeO_2 晶粒堆叠紧密, 颗粒之间无明显的空隙, 极大地降低了载流子在晶粒表面的累积, 提高了载流子的传输效率。通过扫描电子显微镜对颗粒电极的截面形貌进行分析, 如图 3b 所示, 光电极的截面粒子层与金属层(导电层)紧密地接触, 大多数粒子直接连接或嵌入到导电层, 其中金属层的厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$, Ni 金属和 Sn 金属经过热蒸镀设备加热后以蒸汽的形式在颗粒层表面逐渐积累, 最终形成具有导电和支撑作用的金属层。 CuFeO_2 是一种 p 型半导体, 选择高功函数的 Ni 金属作基底, 在界面处形成欧姆接触, 大幅提升了载流子的传输效率^[16]。Sn 的低电阻和低刚性特性, 为载流子传输和 CuFeO_2/Ni 电极提供完整地支撑作用。



a. 光电极的表面 SEM 图; b. 光电极的截面 SEM 图;
c. 0.5 mol/L $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ (pH 6.5) 缓冲体系;
d. 0.5 mol/L $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KOH}$ (pH 9) 缓冲体系

图 3 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 电极的形貌和光电化学测试

Fig.3 Morphology and photoelectrochemical testing of $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ electrode

光电化学测试的溶液为 pH 6.5 和 pH 9 的缓冲液, 并加入牺牲试剂 H_2O_2 。测试时 H_2O_2 释放的电子与电极表面的空穴反应, 减少电极表面空穴的堆积, 改变光电极表面的电荷分布、减少中间体的生成, 提供稳定的反应环境^[20]。此时, PEC 测试结果能够真实地反应光阴极中载流子的光生成、电极内部的传输情况, 便于评估光电极的光电催化性能。

图 3c、3d 为 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极在两种缓冲液体系中的循环伏安曲线。光电极的起始电位为 0.98 V vs. RHE。在 0.5 mol/L 的 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ (pH 6.5) 的缓冲体系中, 0.4 V vs. RHE 电势处光电流密度达到 $3.5\text{ mA}/\text{cm}^2$, 而在 0.5 mol/L 的

$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KOH}$ (pH 9) 的缓冲体系中, 相同电位处光电流密度仅达到 $2.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。相比之下, 光阴极在酸性介质中可以获得更加优异的性能。在颗粒型 CuFeO_2 光电极中, 通过溶胶-凝胶旋涂^[7] 和丝网印刷^[21] 在 FTO 导电玻璃上制备 CuFeO_2 光阴极, 光电流密度分别为 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $3.64\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此, 充分说明粒子转移法制备的 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的性能优势, 以及光电极制备工艺(粒子转移法)的优越性

光电化学测试时, 在 0.4~0.6 V vs. RHE 的电位范围内, 光电极的基线(光电流密度为 0)逐渐下降, 表明在无光照射时, 光电极出现暗(态)电流, 且随着外加电位的降低, 暗电流逐渐增大。造成这一现象的原因可能是电解质中的物质发生反应, H_2O_2 作为牺牲试剂参与氧化还原反应产生氧气, 导致电解液气体含量变化, 进而影响基线。此外, 在弱酸性缓冲体系中, 光电极能保持稳定的循环状态; 在弱碱性条件下, 施加正向偏压时, 光电流的基线明显下降。在弱碱性测试环境中, 施加正向电压时, 电极表面的氧化反应加剧, 导致大量氧气析出在电极表面, 进而引起基线下降。

采用恒电位 $i-t$ 法测试 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的稳定性。如图 4 所示, 测试溶液为添加 H_2O_2 的 pH 6.5 的磷酸缓冲液, 测试电位为 0.5 V vs. RHE。从图 4 中可以看出, $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的表现稳定, 光电流密度衰减 10% 范围内可维持至少 10 h。然而, 随着测试进行, 光电极会出现暗电流。在长时间的测试过程中, 暗电流的出现可能由两方面的因素造成: 一方面是在光阴极附近水溶液中 H_2O_2 分解产生 O_2 , 使得光阴极表面化学环境发生变化; 另一方面, 在酸性溶液中, Ni 基底在长时间的偏压作用下发生氧化, 而氧化物与电解液接触后会被逐渐溶解, 此过程伴有暗电流的出现。基于以上两种因素的影响, 可推断随着

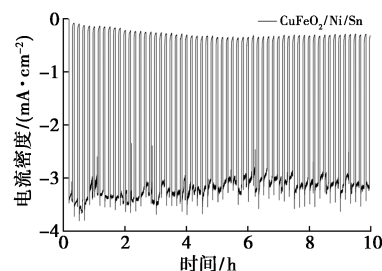


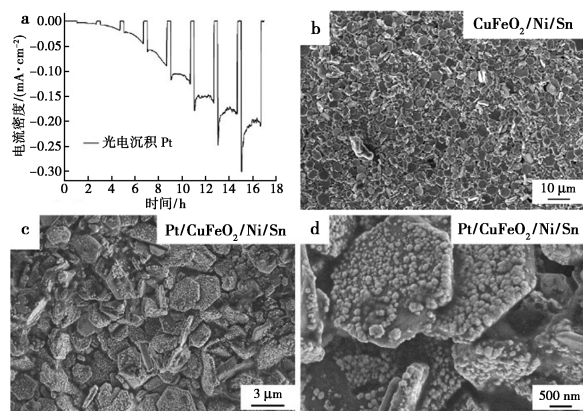
图 4 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 电极的稳定性测试曲线

Fig.4 Stability test curve of $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ photoelectrode

测试时间的增加,基线会持续下降。为了获得性能更优、稳定性更高的 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极,可以考虑在电极表面负载助催化剂,一方面优化电极的性能,另一方面减少溶液对电极的腐蚀。

光电极负载催化剂是提升材料光电性能和稳定性最有效的方法之一^[22]。采用光电化学法沉积助催化剂 Pt 的原理是通过恒电位 $i-t$ 法对光电极施加一个偏压,在光照射下,p 型 CuFeO_2 半导体表面会产生光生电子-空穴对,光生电子具有还原 Pt^{4+} 离子的能力,在偏压和光的作用下被引导到电极表面。缓冲液中 Pt^{4+} 离子在电极表面被光生电子还原成 Pt 金属,并沉积到电极表面形成助催化剂。

图 5 为光电沉积的 $i-t$ 曲线和光电极沉积 Pt 前后的表面形貌。光电化学沉积的时间约为 20 min,沉积过程中歇性关闭 LED 光源。 $i-t$ 曲线(图 5a)的光电流变化趋势可以观察沉积效果。沉积时光电流随时间逐渐增加,当达到一定数值后不再增长,表示沉积完成。图 5b 和 5c、5d 为光电极沉积 Pt 前后的表面形貌 SEM。沉积 Pt 后的光电极, CuFeO_2 六角片表面会有金属 Pt 颗粒附着, Pt 颗粒的粒径大约为 200 nm 左右。Pt 颗粒的粒径和附着程度可能受到沉积过程中沉积条件的影响,如施加的偏压、温度和搅拌情况。在本研究的实验条件下, Pt 颗粒的粒径偏大,可能对光电催化效果有一定影响。因此,可以尝试通过控制条件如沉积温度、光源强度、偏压和缓冲液种类等来获得期望的效果。



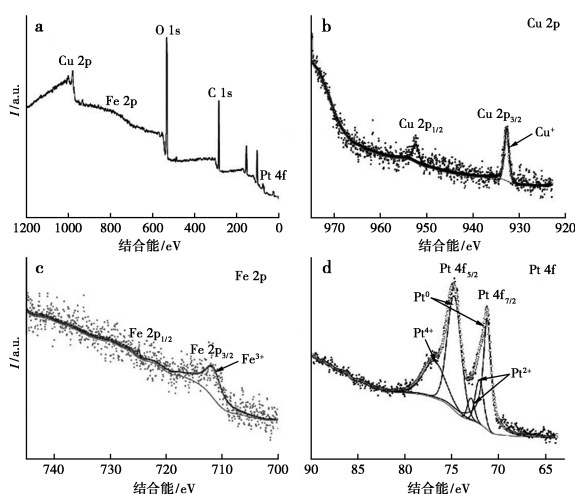
a. 光电化学沉积 $i-t$ 曲线; b. 光电极沉积 Pt 前的 SEM;
c, d. 电极沉积 Pt 后的 SEM

图 5 光电极负载助催化剂 Pt 的沉积曲线和电极形貌

Fig.5 Deposition curve and electrode morphology of photoelectrode-loaded co-catalyst Pt

XPS 可用于定性分析以及半定量分析,从

XPS 图谱的峰位和峰形获得样品表面元素成分、化学态等信息。如图 6 所示,采用 XPS 对表面沉积助催化剂 Pt 后光电极进行分析。图 6a 的测量图谱完整地显示 CuFeO_2 光电极表面的元素组成。Cu 和 Fe 元素分别以 +1 和 +3 价的价态存在(图 6a、6b),与文献报道一致^[23],不仅进一步证明水热法合成了单晶 CuFeO_2 材料,还说明对光电极沉积助催化剂的过程不会对光电极构成产生影响。光电沉积助催化剂的过程,半导体在光照下产生的光生电子将光电极界面处电解液中的 Pt^{4+} 还原为 Pt 颗粒。图 6d 为光电极负载的 Pt 的 XPS 测试分析, Pt 4f 的峰强说明大部分的 Pt^{4+} 被还原为 Pt, 部分被还原为 Pt^{2+} 或者仍以 Pt^{4+} 的形式存在。上述结果表明,电解液中的 Pt^{4+} 的浓度可能过量或者光生电子的数量不足,无法彻底完成沉积时的还原反应。因此,结合前文中提出的光电沉积助催化剂 Pt 时的实验条件优化方案是必要的。



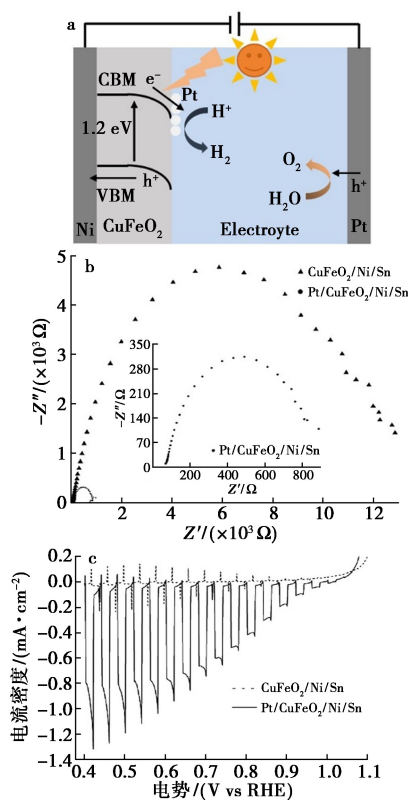
a. 测量光谱; b. Cu 2p; c. Fe 2p; d. Pt 4f

图 6 光电极负载助催化剂 Pt 的 XPS 测试

Fig.6 XPS testing of photoelectrode-loaded co-catalyst Pt

如图 7a 所示, Pt 负载到光电极表面,在光电化学反应中发挥着重要作用,包括增强光吸收和光转换效率、提高光生电荷分离效率、促进催化反应、提高反应的稳定性和循环寿命。通过对光电极的电化学阻抗谱(EIS)的研究,可以深入了解电极系统的电阻行为,并确定在电极水平上影响电荷转移的限制因素^[24]。交流阻抗谱奈奎斯特(Nyquist)图,特别是高频半圆图,是描述电极/电解液界面电子转移过程的判断工具。Nyquist 图中半圆的半径和界面电子传输速度之间具有相关性,通常半径越小、传输越快。如图 7b 所示,相比

$\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 裸电极, 负载 Pt 后的复合电极的 Nyquist 曲线的半径明显减小。这一结果表明 Pt 明显改善 CuFeO_2 与电解液界面间电子传输受阻问题。Pt 不仅促进了光电极表面的电荷转移, 还可能加快电荷转移的速度。



a. $\text{Pt}/\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 电极示意图; b. 电化学阻抗图;
c. 光电极负载助催化剂前后的性能测试

图 7 $\text{Pt}/\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 电极的性能测试

Fig.7 Performance testing of $\text{Pt}/\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ photoelectrode

图 7c 为沉积 Pt 前后的 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极在 $0.5 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ ($\text{pH } 6.5$) 缓冲液中的 CV 测试。从图中可看出, 在 0.4 V vs. RHE 的电位处 $\text{Pt}/\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的光电流密度是 $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 而 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的光电流密度是 $0.02 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 两者相差约 40 倍。Pt 附着在 CuFeO_2 表面不仅能够增强光吸收效率, 使光能更有效地转化为电能。此外, Pt 作为助催化剂, 在 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极的界面处能促进光生电子-空穴的及时分离, 降低电子-空穴复合, 提高传输效率。Pt 也能增加 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极表面的电化学活性位点, 提升电荷传递速率, 提高光电极的起始电位。沉积 Pt 后, 光电极的起始电位由 0.98 V vs. RHE 提高至 1.05 V vs. RHE 。Pt/

$\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极具备的高起始电位可以增加水分解反应的驱动力, 为后续其在整体水分解器中的应用奠定基础。

3 结论

本研究成功通过粒子转移法制备了颗粒型 CuFeO_2 光阴极。该电极在光电解水制氢过程中表现出较高的催化活性, 光电化学性能测试显示, 在酸性条件下 CuFeO_2 光阴极表现出较高的光电流密度和稳定性, 为在太阳能水分解应用器件中光阴极材料的选择提供了选择。此外, 在 $\text{CuFeO}_2/\text{Ni}/\text{Sn}$ 光阴极表面负载 Pt 助催化剂明显改善光电极界面处的载流子传输效率, 使得光电极的光电化学性能和起始电位得到改善。

参考文献:

- [1] JANG Y J, RYU J, HONG D, et al. A multi-stacked hyperporous silicon flake for highly active solar hydrogen production [J]. *Chem. Commun.*, 2016, **52**(67): 10 221-10 224.
- [2] PREVOT M S, SIVULA K. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(35): 17 879-17 893.
- [3] JANG Y J, JEONG I, LEE J, et al. Unbiased sunlight-driven artificial photosynthesis of carbon monoxide from CO_2 using a ZnTe-based photocathode and a perovskite solar cell in tandem [J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(7): 6 980-6 987.
- [4] KUANG Y, JIA Q, MA G, et al. Ultrastable low-bias water splitting photoanodes via photocorrosion inhibition and in situ catalyst regeneration [J]. *Nat. Energy*, 2016, **2**(1): 1-9.
- [5] PARACCHINO A, LAPORTE V, SIVULA K, et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction [J]. *Nat. Mater.*, 2011, **10**(6): 456-461.
- [6] SHI X, CHOI I Y, ZHANG K, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2014, **5**(1): 4 775-4 782.
- [7] JANG Y J, PARK Y B, KIM H E, et al. Oxygen-intercalated CuFeO_2 photocathode fabricated by hybrid microwave annealing for efficient solar hydrogen production [J]. *Chem. Mater.*, 2016, **28**(17): 6 054-6 061.
- [8] ZHANG D, SHI J, ZI W, et al. Recent advances in photoelectrochemical applications of silicon materials for solar-to-chemicals conversion [J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(22): 4 324-4 341.
- [9] 倪鑫, 周扬, 谭瑞琴, 等. 光电化学水分解中铁酸盐光

- 阴极的制备与改性[J]. 化学进展, 2020, **32**(10): 1 515-1 534.
- [10] FANG Y, LEE W C, CANCIANI G E, et al. Thickness control in electrophoretic deposition of WO_3 nanofiber thin films for solar water splitting[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2015, **202**: 39-45.
- [11] 田锦锐, 田浩, 戴佳玮, 等. 自支撑电极电解水制氢应用研究进展[J]. 化学试剂, 2023, **45**(6): 78-87.
- [12] AGER J W, SHANER M R, WALCZAK K A, et al. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**(10): 2 811-2 824.
- [13] LIU Y, XIE C, LI H, et al. Low bias photoelectrocatalytic (PEC) performance for organic vapour degradation using TiO_2/WO_3 nanocomposite[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, **102**(1): 157-162.
- [14] MINEGISHI T, NISHIMURA N, KUBOTA J, et al. Photoelectrochemical properties of LaTiO_2N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting[J]. *Chem. Sci.*, 2013, **4**(3): 1 120-1 124.
- [15] KUMAGAI H, MINEGISHI T, MORIYA Y, et al. Photoelectrochemical hydrogen evolution from water using copper gallium selenide electrodes prepared by a particle transfer method[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(30): 16 386-16 392.
- [16] YAN F, WANG Y, ZHANG J, et al. Schottky or ohmic metal-semiconductor contact: Influence on photocatalytic efficiency of Ag/ZnO and Pt/ZnO model systems[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(1): 101-104.
- [17] ZHANG Z, YATES J T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces[J]. *Chem. Rev.*, 2012, **112**(10): 5 520-5 551.
- [18] MIURA N, NANJO T, SUITA M, et al. Thermal annealing effects on Ni/Au based Schottky contacts on n-GaN and AlGaN/GaN with insertion of high work function metal[J]. *Solid-State Electron.*, 2004, **48**(5): 689-695.
- [19] 何念秋, 郑燕萍, 陈明树. Al_2O_3 负载 Pt 基催化剂表面动态变化的谱学研究[J]. 分子催化, 2024, **38**(1): 7-16.
- [20] SHAN B, DAS A K, MARQUARD S, et al. Photogeneration of hydrogen from water by a robust dye-sensitized photocathode[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**(12): 3 693-3 697.
- [21] LI R, YU S, ZHAO Z. Facet engineering for improved carrier separation and transport in CuFeO_2 photocathodes[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2024, **311**: 128 582-128 589.
- [22] KUANG Y, YAMADA T, DOMEN K. Surface and interface engineering for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Joule*, 2017, **1**(2): 290-305.
- [23] LIU Q, ZHAO Z, ZHAO R, et al. Fundamental properties of delafossite CuFeO_2 as photocatalyst for solar energy conversion[J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, **819**: 153 032-153 046.
- [24] CHEN H, WU J. Characterization and optoelectronic properties of solgel derived CuFeO_2 thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(15): 5 029-5 035.