

类桑拿法制备的周期性结构 Mo 金属催化电极及其在电解水制氢中的应用

贺瑞霞 刘伯飞 梁俊辉 高海波 王宁 张奇星 张德坤 魏长春 许盛之 王广才 赵颖 张晓丹

Sauna-like process prepared periodic molybdenum metal catalytic electrodes and their applications in water reduction

He Rui-Xia Liu Bo-Fei Liang Jun-Hui Gao Hai-Bo Wang Ning Zhang Qi-Xing Zhang De-Kun Wei Chang-Chun Xu Sheng-Zhi Wang Guang-Cai Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 048801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.048801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.048801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

[Progress of new carbon material research in perovskite solar cells](#)

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

[Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon](#)

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

[Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展

[Progress of application research on Cu₂ZnSnS₄ thin film and its device](#)

物理学报.2015, 64(6): 068801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

类桑拿法制备的周期性结构Mo金属催化电极及其在电解水制氢中的应用*

贺瑞霞 刘伯飞 梁俊辉 高海波 王宁 张奇星 张德坤 魏长春
许盛之 王广才 赵颖 张晓丹†

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(2015年8月27日收到; 2015年11月30日收到修改稿)

采用类桑拿法制备了聚苯乙烯微球模板, 结合双层Mo金属结构, 获得了具有周期性结构的Mo金属催化电极. 通过控制氧气对聚苯乙烯球的刻蚀时间, 可有效调制Mo金属催化电极的横、纵向尺寸, 从而获得不同的衬底比表面积. 通过原子力显微镜表面形貌测试、电化学线性扫描、塔菲尔测试以及阻抗谱分析表明: 增大刻蚀时间可有效提高Mo金属催化电极的表面粗糙度和比表面积, 进而降低电荷传输电阻和塔菲尔斜率, 促进催化电极/电解液界面处析氢反应的进行. 采用类桑拿法和双层Mo金属结构制备周期性结构的方法简单, 可大面积化, 同时低温磁控溅射法制备的Mo金属催化电极成本低廉, 温度兼容多种太阳电池器件, 具有形成高效一体化光水解制氢器件的潜力.

关键词: 催化剂, 聚苯乙烯微球, 钼金属电极, 制氢

PACS: 88.20.fm, 88.30.E-, 88.40.H-, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.65.048801

1 引言

高速发展的人类文明对于能源的需求不断增大, 化石能源为主体的能源开采利用体系也暴露出了诸多的问题和隐患. 将太阳能转换为氢能, 是当前十分热门且具有很好发展前景的能源转换系统. 太阳能和氢能之间优势互补, 这种将两者结合的能源系统被称为太阳-氢能系统, 其为如何有效开发利用和储存太阳能提供了明确的指导方向.

一直以来, 太阳能光电化学制氢是人们最热衷于研究的制氢方法^[1,2]. 太阳能光电化学制氢技术利用光伏器件在太阳光照射条件下产生电压, 以促进电极/溶液界面上进行电解水反应. 其有以下优势: 第一, 由复杂度相对较低的系统构成, 适用于各种大小型的生产应用, 且维护起来简单便利; 第二, 阴极和阳极分别产生H₂和O₂, 有利于两种气体的区别收集; 第三, 设备省略了外部引线, 极大

地减小了不必要的电能消耗. 太阳电池光电化学制氢系统直接使用催化电极来进行析氢和析氧反应, 并利用多节串联的太阳电池来作为引发电解水反应的光生电压的来源^[3]. 这种系统具有良好的发展前景, 其两部分分工的结构十分有利于制氢效率的提升.

为提高在太阳电池光电化学制氢系统中电极反应催化效率, 亟需寻找具有高效催化性能的光阴极和光阳极催化材料^[4-8]. 目前具有最好催化性能的催化电极材料为铂(Pt)电极, 然而其低的储量和高昂的成本使之难以适用于未来大规模的制氢生产中. 因此, 亟需寻找能够替代Pt的低成本、高催化性能的催化材料. 现在较广泛使用的催化剂替代材料为硫化钼(MoS₂)和硒化钼(MoSe₂)化合物催化剂, 但是其体材料的催化特性较差, 通常需要制备具有纳米结构的金属钼化合物, 催化特性才有明显的改变^[9]. 然而, 采用化学溶液法、溅射后硒化法很难完成大面积的制备, 制作过程存在不可控的

* 科技部国际合作项目(批准号: 2014DFE60170)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120031110039)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

因素, 产量较低. 而钼(Mo)金属储量丰富, 价格低廉, 相比于其他非贵金属, 具有较高电化学催化活性. 不仅如此, 磁控溅射工艺制备的Mo金属被广泛作为电极应用于铜钢镓硒电池中, 制备工艺相对成熟, 作为催化电极可用于低成本制氢器件的大面积制备. 其制备工艺温度要求较低(100 °C), 故兼容多种光伏器件而不会对其造成热损伤, 可直接溅射于光伏器件中以形成一体化光电化学水解制氢器件. Mo金属作为催化剂除可提供高密度和低氢吸附能的电化学活性点以外, 也可与电解液在界面处形成促进载流子运输的肖特基结^[10,11], 进而提高界面处的析氢反应速率.

利用聚苯乙烯(PS)小球合成纳米结构材料在光管理方面应用非常广泛, 天津大学采用PS小球溶液蒸发的方法, 通过调整蒸发时间制备出了具有多层密排结构的三维胶体晶体^[12]. 四川大学利用自组合法通过控制刻蚀时间制备出了孔洞尺寸为150—450 nm, 周期尺寸从300—500 nm的纳米孔洞材料, 并由此获得了可过滤波长为605.6, 682.41和810.2 nm的滤色器^[13]. 重庆大学利用PS小球制备出了具有空心结构的氧化锌(ZnO)纳米球, 并发现这种材料对于紫外波长具有较高的吸收率而可见光波段吸收较少^[14]. 南开大学光电子所利用PS小球模板法制备了具有周期性结构的前后电极应用在硅(Si)基薄膜中, 增强了前后电极处光的反射, 增大了光程, 并通过实验和模拟的方法同时验证了周期性结构衬底的优越性^[15,16]. 然而, 通过

PS小球合成纳米结构并应用于催化中鲜有报道. 为此, 本文中探索性地引入类桑拿法制备出具有周期性结构的Mo催化电极, 通过控制溅射时间以增大其比表面积, 可有效提升其析氢催化性能, 对于制备其他VI族元素化合物催化剂具有一定的指导意义.

2 实验

本文采用的PS微球粒径为4 μm , 采用类桑拿法制备周期性PS小球模板. 所谓类桑拿法就是利用水蒸气的作用使PS小球在亲水薄膜上通过粒子间的静电作用完成自组装的过程. 首先, 玻璃衬底使用去离子水超声处理后, 在浓硫酸和双氧水混合的“食人鱼溶液”中浸泡5 h, 并用去离子水冲洗. 随后, 将玻璃衬底放置于水平面上, 将PS小球溶液垂直滴涂在玻璃衬底上, 并在室温条件下干燥. 当衬底完全干燥后, 将涂覆有PS小球的玻璃面置于水蒸汽气氛中, 以促使PS小球完成移动和自组装过程. 经过水蒸汽处理后, PS小球在玻璃衬底表面上自组装成单层六角密排的周期性结构.

为控制PS小球半径, 使用氧气对附着有周期性六角密排PS球的玻璃衬底进行等离子体刻蚀, 通过控制刻蚀时间以控制小球尺寸, 进而控制周期性结构中周期性单元横纵向尺寸. 本实验中选用的刻蚀时间为2, 4, 6, 8, 10 min, 完成刻蚀后, 采用双

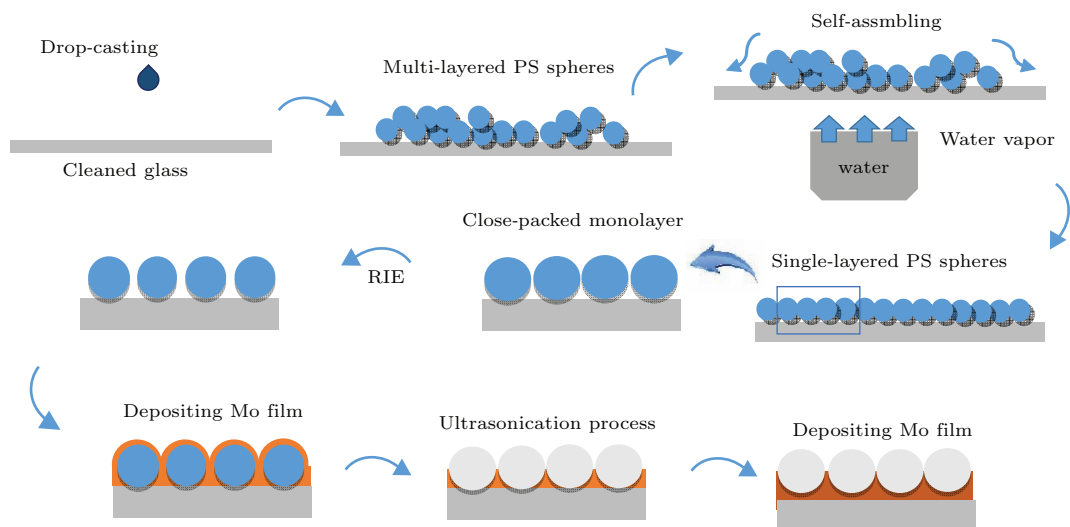


图1 (网刊彩色) 类桑拿法PS小球制备周期性结构的Mo催化电极示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram depicting the fabrication of periodic Mo metal catalytic electrodes.

层Mo金属结构制备周期性Mo金属催化电极. 使用射频磁控溅射(电源型号: GMPOWER GM-750)在刻蚀衬底上沉积第一层Mo, 通过改变第一层的厚度实现对衬底周期性结构的高度控制, 其厚度为 $2\ \mu\text{m}$. 完成第一层Mo薄膜溅射后, 使用超声处理, 将衬底中的PS小球除掉, 随后溅射第二层Mo薄膜, 进一步覆盖PS小球剥离后而暴露出来的未完全覆盖的空位, 其厚度为600 nm. 类桑拿法制备周期性Mo催化剂的示意图见图1.

采用SPA400原子力显微镜(AFM)测试样品表面形貌, 并计算表面粗糙度和比表面积. 采用Cary5000紫外-可见分光光度计测试样品的直接反射率和总反射率, 并由此计算其光散射度(*Haze*), 测试范围为200—1300 nm. 电化学测试采用三电极体系测试体系进行线性扫描, 塔菲尔以及电化学阻抗测试所采用的设备为PARSTAT4000.

3 结果与讨论

利用PS小球模板法制备具有周期性结构的Mo催化电极, 通过改变刻蚀时间以控制表面周期性单元横、纵向尺寸. 为制备具有大粗糙度的周期性Mo催化电极, PS小球粒径选取为 $4\ \mu\text{m}$.

3.1 周期性结构的Mo催化电极表面形貌

为方便, 我们将沉积厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 的样品用F2-*X*min符号表示, 其中*X*表示刻蚀时间, 其采用的刻蚀时间分别为2, 4, 6, 8, 10 min. 为表征刻蚀时间不同而导致制备的Mo周期性衬底的表面形貌差异, 我们测试了F2-*X*min系列样品的AFM表面形貌($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$), 如图2所示.

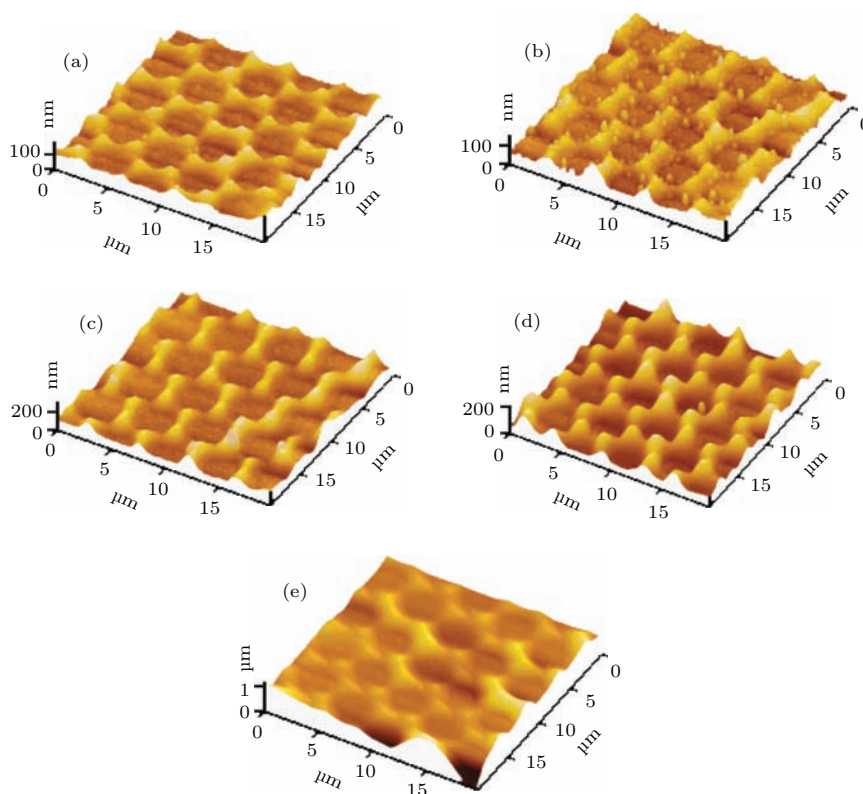


图2 (网刊彩色) F2-*X*min样品AFM三维表面形貌 (a)—(e) *X* = 2, 4, 6, 8, 10 min

Fig. 2. (color online) Three dimensional AFM images for F2-*X*min samples: (a)–(e) *X* = 2, 4, 6, 8, 10 min.

由图2可见, 不同刻蚀时间的衬底均呈现出周期性表面形貌, 其表现为六角密排式周期性结构单元, 具有一定的横、纵向尺寸. 随着刻蚀时间的增加, 其周期性尺寸单元高度呈现逐渐增大的趋势. 为更好地表现刻蚀时间对表面形貌的影响,

图3给出了F2-*X*min系列周期性衬底的表面粗糙度(RMS)随刻蚀时间的变化曲线以及相应的横截高度图. 由图可见, 随着刻蚀时间的增加, 表面粗糙度呈现出逐渐增大的趋势, 在刻蚀时间小于4 min时, 其表面粗糙度几乎不受刻蚀时间的影响, 保持

在 20 nm, 当刻蚀时间大于 6 min 时, 其表面粗糙度开始迅速增大, 从 31 nm 迅速增大到 91 nm. 这也可从图 3(b) 中的横截面图看出. 表面周期性单元表现出纵向尺寸增大以及横向尺寸逐渐减小的趋势, 这源于逐渐增大的刻蚀时间导致的 PS 小球尺寸减小的缘故.

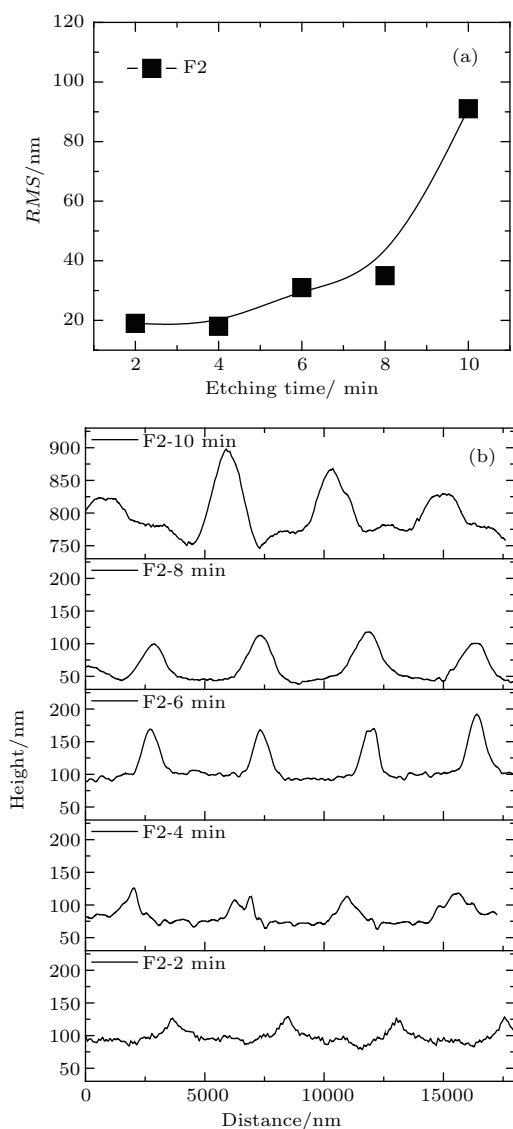


图3 F2-Xmin 系列周期性衬底的 (a) RMS 随刻蚀时间的变化以及 (b) 相应的横截高度图 ($t = 2, 4, 6, 8, 10$ min)

Fig. 3. (a) RMS values against etching times; (b) corresponding cross-sectional height maps for F2-Xmin samples.

3.2 周期性结构的 Mo 催化电极的光散射特性

采用自组装 PS 小球周期性模板, 通过类桑拿方法制备的周期性衬底, 通过改变刻蚀时间, 可有效调制表面形貌以及横、纵向特征尺寸. 而研究表

明, 表面形貌的改变对周期性衬底的光学特性有显著影响^[16]. 为此我们首先测试了具有不同刻蚀时间的 F2-Xmin 样品的积分反射谱 R_t 以及直接反射谱 R_d , 并采用以下公式计算了光散射率 $Haze$ 曲线

$$Haze = (1 - R_d/R_t) \times 100\%$$

用以表征衬底表面的光散射特性. 同时我们也引入了平面衬底作为比较. 考虑到平面衬底的低散射特性 ($Haze$ 接近为 0%), 故而未给出平面衬底的 $Haze$ 曲线. 图 4 分别给出了 F2-Xmin 样品系列的积分散射谱和绒度 ($Haze$) 曲线.

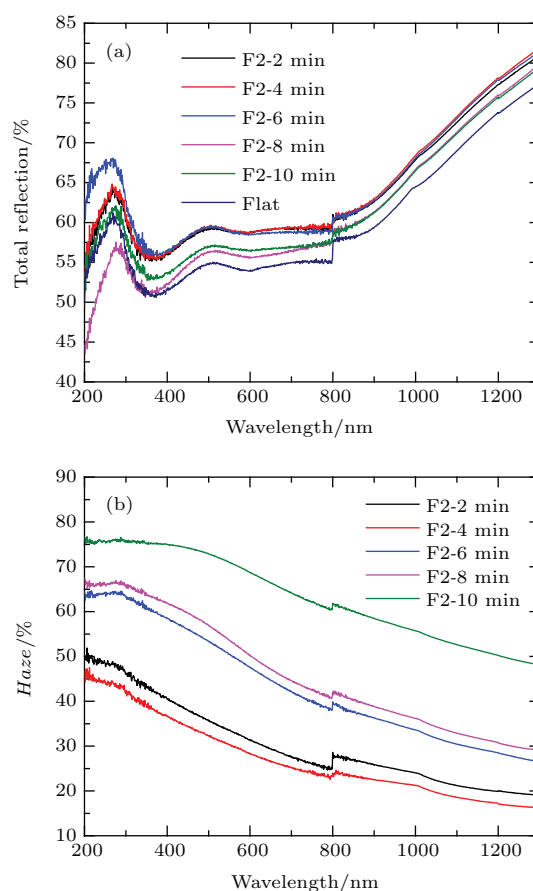


图4 (网刊彩色) F2-Xmin 样品系列的 (a) 积分反射谱和 (b) 绒度 ($Haze$) 曲线

Fig. 4. (color online) (a) Total reflection spectra; (b) Haze spectra for F2-Xmin samples.

由图 4(a) 可见, 相比于平面 Mo 衬底, 刻蚀时间为 2—6 min 时, 周期性 Mo 衬底具有最大的总反射率, 随着刻蚀时间延长至 8 min 和 10 min 时, 其总反射率开始下降. 但是, 从图 4(b) 可见, 随着刻蚀时间的增大, 其 $Haze$ 值也在逐渐升高, 在刻蚀时间为 10 min 时达到最大值, 在波长 800 nm 处的 $Haze$ 值约 65%, 这表明虽然其相比于 2—6 min 刻蚀时间样品的总反射率下降, 但是其

反射光主要以散射光成分进行传播,这与图3(a)中观察到的10 min样品具有最大的表面粗糙度值($RMS = 91\text{ nm}$)具有密切关系.由于粗糙度增大,导致在周期性单元底部进行反射的光子以偏离入射光轴的散射光成分进行传播,相比于粗糙度较低的2—6 min刻蚀样品,具有传播到周期性单元的Mo边缘的更大概率,进而在Mo衬底中发生二次吸收,从而导致其总反射率相比于粗糙度较低的样品更小.

3.3 周期性结构的Mo催化电极的电化学特性

考虑到不同刻蚀时间对周期性衬底表面形貌以及光学特性调制的作用,其可以有效提高表面粗糙度并增大衬底表面的比表面积.将之应用于光水解制氢中,相比于平面衬底,可增大衬底和电解液的接触面积,故而有潜力提高光水解制氢系统的制氢效率.为此,我们进一步尝试将通过PS小球模板法制备的周期性Mo衬底应用于光水解制氢中.所采用的电化学测试系统为三电极测试装置,

如图5(a)所示.该装置其采用周期性Mo衬底作为工作电极, Pt片作为对电极, 而采用Ag/AgCl作为参比电极.所有电极完全浸没于电解液为0.2 mol的硫酸(H_2SO_4)溶液,其pH值为2.工作电极与溶液接触的有效面积为 0.25 cm^2 .随后我们对F2-Xmin样品系列进行了线性扫描测试,扫描速率为 50 mV/s ,扫描方向为从高电势到低电势的负向扫描,以确保不会由于正向电势扫描导致Mo/电解液界面处发生空穴堆积,从而造成Mo衬底发生氧化反应,影响线性扫描曲线测试的准确性.图5(b)中示出了F2-Xmin样品系列测试获得的线性扫描特性曲线.

从图5(b)可以看到, F2-Xmin样品系列的线性扫描特性曲线相近,刻蚀时间不同对样品的电化学特性影响相对较弱,在阴极电流为 -1 mA/cm^2 时,对应的电势值为 $-510\text{ mV vs Ag/AgCl}$.然而需要指出的是:这里测试的线性扫描特性曲线包含了三电极装置内阻的影响,而不能准确表征周期性Mo/电解液界面间的催化特性.为此,我们采用塔菲尔斜率来表征周期性Mo/电解液界面的析氧反

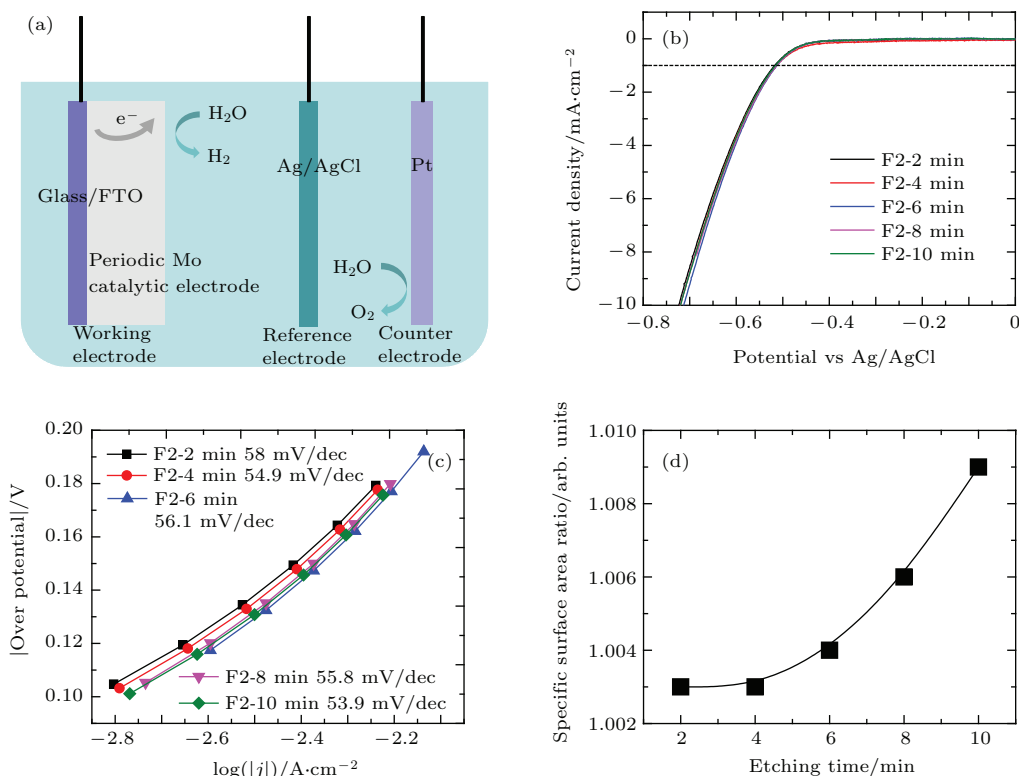


图5 (网刊彩色) (a) 电化学测试用三电极测试装置示意图; (b) F2-Xmin 样品系列的线性扫描特性曲线; (c) 塔菲尔图以及相应的塔菲尔斜率; (d) 通过 AFM 测试获得的样品比表面积

Fig. 5. (color online) (a) Schematic diagram of the three-electrode configuration for electrochemical measurements; (b) linear sweep voltammetry; (c) Tafel plots and extracted Tafel slopes; (d) surface area ratios from AFM measurements for F2-Xmin samples.

应(HER)催化反应速率. 过电势与催化剂的塔菲尔斜率的关系如下:

$$\varepsilon = a + b \lg J,$$

式中, ε 为过电势, J 为阴极电流密度, b 为塔菲尔斜率. 图 5(c) 中给出了 F2-Xmin 样品系列的塔菲尔扫描图, 扫描速率为 50 mV/s. 在所选择的过电势窗口, 测试获得的 $\log(|j|)$ - η 曲线与上述公式良好地拟合, 表现出良好的线性特征, 由此而获得的塔菲尔斜率见图 5(c). 随着刻蚀时间的增大, 塔菲尔斜率也在逐渐下降, 从 58 mV/dec (2 min) 逐渐下降至 53.9 mV/dec (10 min), 这说明在 10 min 时的界面催化特性最好.

为探究图 5(c) 中电化学特性差异的来源, 我们测试了 F2-Xmin 样品系列的比表面积. 考虑到所制备的 Mo 周期性衬底表面形貌为二维粗糙面结构 (如图 1 所示) 而非三维多孔结构, 所以采用图 1 中所测试的 AFM 表面形貌图来计算 F2-Xmin 样品系列的相对比表面积, 对于三维多孔结构的相对比表面积, 由于 AFM 测试时探针无法测试内部空洞的轮廓, 则需要通过循环伏安法才能准确测定. 这里的比表面积定义为待测样品 AFM 表面积与平

面 Mo 衬底 AFM 表面积之比, 其随着刻蚀时间的变化如图 5(d) 所示. 可以看到, 随着刻蚀时间的延长, F2-Xmin 样品系列的比表面积在逐渐增大, 从 1%(F2-2 min 样品) 迅速增大到 10%(F2-10 min 样品). 这源于图 3(a) 中周期性 Mo 衬底随着刻蚀时间逐渐增大的表面粗糙度, 同时也说明了通过控制刻蚀时间, 可以有效调节 Mo/电解液界面的电化学生活性表面积, 从而可增大 Mo 金属与电解液的有效接触面积, 提供更多的活性点以参与 HER 反应, 进而提高催化效率, 由此也导致了图 5(c) 中观察到的逐渐降低的塔菲尔斜率.

考虑到电极反应系统的复杂性, 采用电化学阻抗谱是分析 HER 表面反应机理的有效手段. 所有 F2-Xmin 样品系列的电化学阻抗谱测试都是在 0 V vs. Ag/AgCl 电势下进行, 频率测试范围为 0.1—10 kHz, 电压振幅为 10 mV. 基于图 6(a) 中的等效电路图示意图, 采用 zView 程序对其 Nyquist 阻抗谱进行拟合. 考虑到 F2-Xmin Mo 衬底的绒面周期特性, 采用常相等效元件 (CPE) 代替适用于平面衬底的理想电容 (C)^[17], 以实现和实验数据的最佳拟合. 图 6(a) 中的 R_s 为串联电阻, 其包含来自外

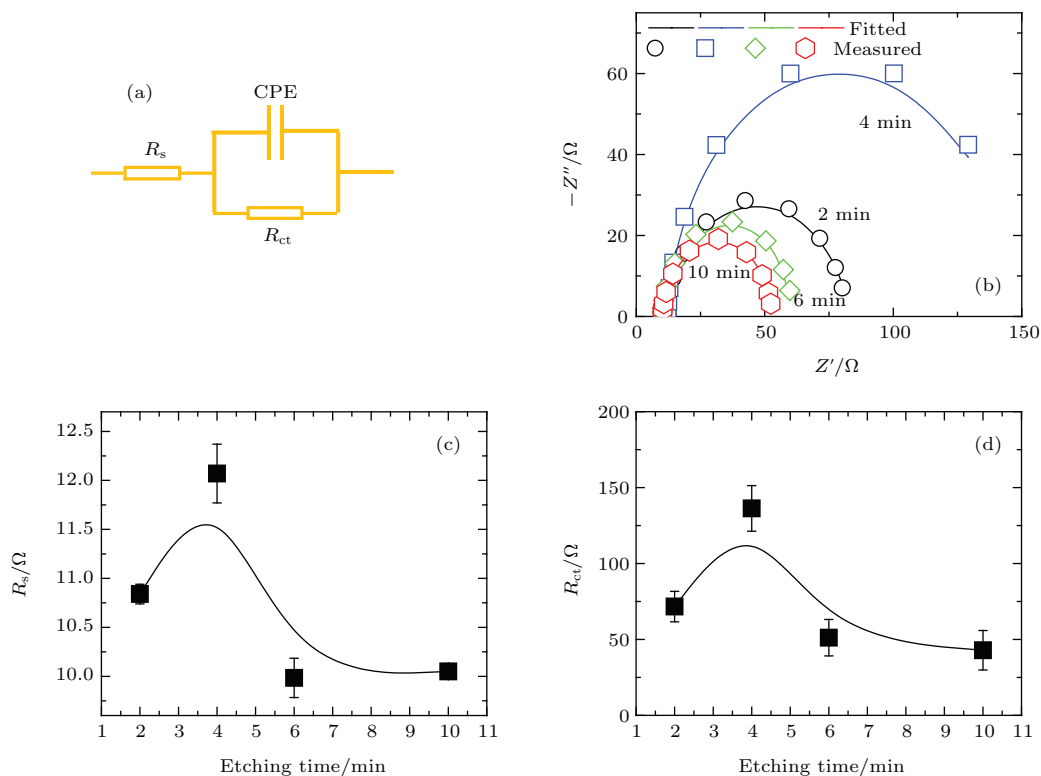


图 6 (网刊彩色) (a) 用于拟合 Nyquist 阻抗谱的等效电路图示意图; (b) 测试获得的 F2-Xmin 样品系列 Nyquist 阻抗谱; (c) 串联电阻和 (d) 电荷传输电阻随着刻蚀时间的变化

Fig. 6. (color online) (a) Schematic diagram of the equivalent circuit used to fit Nyquist impedance spectra; (b) measured Nyquist plots; fitted (c) R_s and (d) R_{ct} values against etching times for F2-Xmin samples.

连引线、溶液以及衬底的电阻贡献, R_{ct} 为电荷传输电阻, 其表征了界面处 HER 催化反应的快慢程度. 基于该等效电路拟合的 Nyquist 阻抗谱以及测试数据如图 6(a) 所示.

可以看到, 基于图 6(a) 中的等效电路可以良好拟合测试获得的半圆形 Nyquist 阻抗谱, 有效证明了所采用的等效电路的准确性. 在刻蚀时间为 10 min 时, 其半圆半径最小, 并且具有最小的阻抗值. 由数据拟合而获得的串联电阻 R_s 以及电荷传输阻抗 R_{ct} 随着刻蚀时间的变化曲线如图 6(c) 和图 6(d) 所示. 可以看到, 随着刻蚀时间的增大, 串联电阻 R_s 表现出先增大后减小的趋势. 由于串联电阻来自于衬底、外联导线以及参比电极到工作电极间的电解液部分的电阻贡献, 考虑到测试时固定的外联装置以及参比电极和工作电极间距, 该串联电阻变化应来源于因刻蚀时间不同而导致的衬底电学特性变化. 在刻蚀时间较短 (< 4 min) 时, 周期性 Mo 衬底的表面粗糙度较低 ($RMS < 20$ nm), 样品粗糙度随刻蚀时间变化不大. 随着刻蚀时间增长, 则周期性 Mo 衬底的表面粗糙度迅速升高, 在 10 min 时达 91 nm. 这导致周期性 Mo 衬底的平均厚度相比于低刻蚀时间下降, 故而导致其纵向电阻下降和串联电阻 R_s 的降低. 在刻蚀时间为 10 min 时其串联电阻最低 (10 Ω). 在一定外加偏压下, 相对较低的串联电阻可以提高周期性 Mo 衬底/电解液界面处的有效分压, 从而促进界面处电子输运以加速 HER 反应. 根据图 6(d) 的电荷传输电阻随刻蚀时间的变化曲线, 可以看到, 在刻蚀时间为 10 min 时具有最低的电荷传输电阻 (40 Ω), 与图 6(b) 中最小的 Nyquist 半径相符, 这说明刻蚀时间为 10 min 时周期性 Mo 衬底/电解液界面具有最快的 HER 反应速率, 这也与图 5(c) 中最小的塔菲尔斜率 (53.9 mV/dec) 相符. 该最佳的催化性能来源于其相对于其他样品最大的比表面积 (参见图 6(d)), 可以有效提供更多的电活性点来参加 HER 反应.

4 结 论

综上所述, 本文基于类桑拿法制备了 PS 小球模板, 结合双层 Mo 金属结构, 制备出具有周期性结构的 Mo 金属催化电极. 通过控制 PS 小球模板的刻蚀时间, 可以有效控制周期性 Mo 衬底的周期

性单元的横纵向尺寸. 其从光学上可提高入射光散射特性, 而作为光阴极催化剂时进行水解制氢时, 也可通过提供更大的比表面积来促进 HER 表面反应速率, 有潜力提高光水解制氢系统的制氢效率. 该周期性表面形貌制备方法简单, 可大面积生产, 磁控溅射法制备的 Mo 材料成本低廉, 溅射温度低 (100 $^{\circ}\text{C}$), 具有良好的温度兼容性, 可作为析氢催化剂广泛应用于不同类型的电池器件上形成一体化光水解制氢器件, 具有良好的应用前景.

参考文献

- [1] Walter M G, Warren E L, McKone J R, Boettcher S W, Mi Q, Santori E A, Lewis N S 2010 *Chem. Rev.* **110** 6446
- [2] Minggu L J, Daud W R W, Kassim M B 2010 *J. Hydrogen Energ.* **35** 5233
- [3] Abdi F F, Han L, Smets A H M, Zeman M, Dam B, van de Krol R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2195
- [4] Jiang X G, Jia J M, Lu H F, Zhu Q L, Huang H F 2015, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **31** 1399 (in Chinese) [蒋孝佳, 贾建明, 卢哈锋, 朱秋莲, 黄海凤 2015 物理化学学报 **31** 1399]
- [5] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157102 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 物理学报 **63** 157102]
- [6] Li P J, Chen K, Chen Y F, Wang Z G, Hao X, Liu J B, Zhang W L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118101
- [7] Lin Y, Battaglia C, Boccia M, Hettick M, Yu Z, Ballif C, Javey A 2013 *Nano Lett.* **13** 5615
- [8] Sun J, Zhong D K, Gamelin D R 2010 *Energy Environ. Sci.* **3** 1252
- [9] Kong D S, W H T, Cha J J, Pasta M, Koski K J, Yao J, Cui Y 2013 *Nano Lett.* **13** 1341
- [10] Pu Y C, Wang G, Chang K D, Ling Y, Lin Y K, Fitzmorris B C, Li Y 2013 *Nano Lett.* **13** 3817
- [11] Park W I, Yi G C, Kim J W, Park S M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4358
- [12] Fu Y N, Jin Z G, Liu G Q, Yin Y X 2009 *Synthetic Metals* **159** 1744
- [13] Li S H, Ren L K, Yang Z, Zhang Z Y, Gao F H, Du J L, Zhang S J 2014 *Microelectron. Eng.* **113** 143
- [14] Zang Z G, Wen M Q, Chen W W, Zeng Y Fu, Zu Z Q, Zeng X F, Tang X S 2015 *Mater. Design* **84** 418
- [15] Liang X J, Liu B F, Bai L S, Liang J H, Gao H B, Zhao Y, Zhang X D 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13259
- [16] Liu B F, Liang X J, Liang J H, Bai L S, Gao H B, Chen Z, Zhang X D 2015 *Nanoscale* **7** 9816
- [17] Merki D, Vrabel H, Rovelli L, Fierro S, Hu X 2012 *Chem. Sci.* **3** 2515

Sauna-like process prepared periodic molybdenum metal catalytic electrodes and their applications in water reduction*

He Rui-Xia Liu Bo-Fei Liang Jun-Hui Gao Hai-Bo Wang Ning Zhang Qi-Xing
Zhang De-Kun Wei Chang-Chun Xu Sheng-Zhi Wang Guang-Cai
Zhao Ying Zhang Xiao-Dan[†]

(*Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin 300071, China*)

(Received 27 August 2015; revised manuscript received 30 November 2015)

Abstract

To verify that the molybdenum metals exhibit similar catalysis characteristics as the related molybdenum compounds, i.e. molybdenum selenide (MoSe_2) and molybdenum sulfide (MoS_2) which have been well known as the high-performing catalysts for hydrogen evolution reactions, we may thus seek a low-cost, process-simplified, scalable, and highly-catalytic counterpart. We prepared periodic molybdenum (Mo) metal catalytic electrodes by employing self-assembled polystyrene (PS) spheres prepared with a sauna-like method as templates, followed by a reactive ion etching (RIE) process with oxygen gas and a double-layer deposition by low-temperature magnetron sputtering. By controlling the etching time of oxygen gas on PS spheres during the RIE process, the lateral and vertical feature sizes of Mo catalytic electrodes can be efficiently controlled, thereby having various surface area ratios. According to surface morphologies from atomic force microscopy, electrochemical linear sweep voltammetry, Tafel, and impedance measurements, we have found that the surface roughness and surface area ratios of Mo metal catalytic electrodes can be enhanced by prolonging the etching times of PS spheres, thereby reducing the charge transfer resistances and Tafel slopes, and then improving the hydrogen evolution reactions at the catalysts/electrolyte interfaces. We attribute this improvement to the fact that the Mo metal catalytic electrodes can efficiently form beneficial Schottky junctions with the electrolyte to enhance the carrier transportation, and the increased surface area ratios can improve the effective area of the Schottky junctions, thereby enhancing the carrier transportation at the catalysts/electrolyte interfaces. Tafel slope of the periodic Mo metal catalytic electrodes in our work is as low as about 53.9 mV/dec, equivalent to highly catalytic materials MoS_2 (55 mV/dec) and MoSe_2 (105–120 mV/dec). The proposed periodic Mo catalytic electrodes, which combine a simple sauna-like self-assembly process with a double-layer Mo architecture is scalable and simple; and the surface area of periodic Mo metal catalytic electrodes can also be flexibly controlled, so that the low-temperature magnetron sputtered Mo metal catalytic electrodes are cost-effective and highly compatible with various photovoltaic devices, highlighting the great potential to form high efficient monolithic solar-water-splitting devices.

Keywords: catalysts, polystyrene spheres, molybdenum metal catalytic electrodes, hydrogen production

PACS: 88.20.fn, 88.30.E-, 88.40.H-, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.65.048801

* Project supported by the International Cooperation Projects of the Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2014DFE60170) and the Specialized Research Fund for the PhD Program of Higher Education, China (Grant No. 20120031110039).

[†] Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn