

# Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/SiC 复合电极的制备及光电催化性能研究

柳兆祥, 廖 欣, 丁丽娟, 曾 凡, 陈建军

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用电沉积法在碳化硅纳米线薄膜上沉积镍硫合金, 制备碳化硅纳米线/镍硫合金薄膜复合电极, 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线衍射(XRD)、阴极极化曲线(LSV)等分析测试方法对该薄膜的形貌、结构和电化学性能进行了表征。结果表明: 镍硫合金沉积层主要以 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 结晶态的形式覆盖在碳化硅纳米线薄膜表面, 纳米线沉积合金前直径约 80 nm, 沉积后增大到 100 nm 左右。重点研究了 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/SiC 电极在光照前后的光电性能, 在 1 M KOH 溶液中的 LSV 曲线测试表明: Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/SiC 电极的起始电压比 SiC 电极减小约 200 mV; 在光照下 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/SiC 电极起始电压比无光照下降约 400 mV(电流密度为 9 mA·cm<sup>-2</sup>), 计时电位曲线测试表明电极具有很好的稳定性。

**关键词:** 镍硫合金; 碳化硅纳米线; Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/SiC 电极; 光电催化

**中图分类号:** O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)05-0776-05 **引用页码:** 091003

## 0 引 言

利用太阳能的可见光光催化材料在解决能源和环境问题方面有重要的应用前景。自 Fujishima 等<sup>[1]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 半导体单晶电极上发现水的光电催化分解作用以来, TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、复合半导体和钼酸盐等半导体光催化剂受到人们的极大关注<sup>[2-3]</sup>。具有高量子效率、能充分利用太阳能的高活性光催化剂的制备与应用已成为材料学、化学和环境科学等领域广泛关注和研究的热点课题。但到目前为止, 由于光催化剂的太阳能利用率仍较低, 光催化量子效率不高, 光催化, 特别是分解水制氢仍停留在学术研究领域, 光催化的实际应用还有很多工作尚待进行, 其研究仍然是考验世界各国科学家们的一项具有重大意义的挑战性课题。因此, 寻求可见光响应的具有合适能隙的新型光催化材料是当前国际上光催化领域的前沿课题。

SiC 是第三代宽带隙高温半导体材料之一, 具

有宽的带隙, 高的临界击穿电场和热导率, 小的介电常数和较高的电子饱和迁移率, 抗辐射能力强, 化学稳定性好、机械性能高等许多优良的特性。β-SiC 纳米线作为一种新型光催化材料, 具有理想的带隙(3C-SiC ( $E_g = 2.39$  eV)), 和高的抗光腐蚀与化学腐蚀性。近年来其在光催化和光电催化制氢方面的应用研究引起了越来越多科研工作者的关注<sup>[4-6]</sup>。Peng 等<sup>[7]</sup>制备了 SiC/CdS 复合物, 并对其进行贵金属 Pt 负载, 光催化产氢速率最大达到约 5.5 mmol/(h·g); Wang 等<sup>[8]</sup>采用碳热还原法制备了 β-SiC 纳米线, 并制备了 Pt/SiC 复合电极, 研究表明该电极在外加电压 0.6 V 时, 电极电流密度最高达到 45.7 mA/cm<sup>2</sup>, 且光照时电流密度是暗室条件下的 1.6 倍; He 等<sup>[9]</sup>制备了超薄 3C-SiC 纳米晶薄膜, 该薄膜表现出良好的光电催化析氢性能; Guo 等<sup>[10]</sup>制备了 MoS<sub>2</sub>-SiC 混合结构薄膜, 此薄膜光电响应电流以及分解水效率均比较显著; Chen 等<sup>[11]</sup>在石墨纸基底上生长 3C-SiC 纳米线, 制备出 3C-SiC 纳米线薄膜,

收稿日期: 2015-10-23

基金项目: “纺织科学与工程”浙江省重中之重一级学科优秀研究生学位论文培育基金(2015YSPY13); 浙江理工大学研究生创新研究项目(2014XSKY22)

作者简介: 柳兆祥(1990-), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事 SiC 纳米线光电催化方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

研究表明该薄膜表现出良好的电化学性能,且在可见光下具有明显的光电催化分解水活性。

半导体异质结或金属半导体复合结构是提高半导体催化剂的催化析氢性能的有效手段之一。研究者们针对不同催化材料的特性,对半导体进行组分和结构的改性优化。其中,在半导体上复合一定量的金属或合金催化剂如  $\text{Pt}^{[7]}$ 、 $\text{Ag}^{[12]}$ 、 $\text{Ni}^{[13]}$  等可以有效地加快催化反应动力学速度,使催化剂的效率得到显著提升。镍基催化剂作为一种被广泛研究的电解水催化剂电极材料,具有催化活性高、稳定性好、价格低廉的优点,已经被广泛地应用于各种半导体光催化剂进行光电催化分解水<sup>[14-16]</sup>,取得了良好的效果。

目前尚无采用镍基催化剂与  $\text{SiC}$  半导体纳米线复合的相关报道。鉴于  $\text{Ni-S}$  合金涂层电极具有高的析氢活性<sup>[17]</sup>,本文采用电沉积法在  $\text{SiC}$  纳米线薄膜表面上沉积镍硫合金镀层,制备了  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  复合电极,该电极在碱性溶液中具有较高的光电催化析氢活性与很高的稳定性,在光电催化析氢研究领域中具有良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

可膨胀石墨和石墨纸(厚度 0.3 mm)由青岛南墅宏达石墨制品有限公司提供,金属硅粉由浙江开化元通硅业有限公司提供,泡沫镍由菏泽天宇科技开发有限公司提供,氢氧化钾由杭州高精精细化工有限公司提供,硫酸镍、氯化镍、硼酸磺基水杨酸、硫代硫酸钠均由国药集团化学试剂有限公司提供。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 石墨纸基底 $\text{SiC}$ 纳米线薄膜的制备

采用碳热还原法制备  $\text{SiC}$  纳米线薄膜。按摩尔比  $\text{C}:\text{Si}=1:1$  分别称取可膨胀石墨和金属硅粉作为反应原料,在玛瑙研钵里研磨 1 h 混合均匀。将上述混合物放入石墨坩埚中,并在坩埚内壁放置一层石墨纸作为  $\text{SiC}$  的生长基底。将坩埚置于高温气氛炉中,程序升温至 1500  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 6 h,炉子按程序降温至室温,得到石墨纸基  $\text{SiC}$  纳米线薄膜。

#### 1.2.2 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 复合薄膜电极的制备

复合电极采用恒电流沉积法制备,镀液配方为  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (45 g/L),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11.25 g/L),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (15~25 g/L), 硫代硫酸钠 (0.6 mol/L), 磺基水杨酸 (5 g/L)。工艺参数为:阴极电流密度 20~60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{pH}=4\sim6$ , 镀液温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ , 沉积时间为 10 min。阳极为 3 cm $\times$ 3 cm 的泡沫

镍,阴极为 1 cm $\times$ 2 cm 的  $\text{SiC}$  纳米线薄膜。其中,泡沫镍需要先在丙酮中超声清洗 10 min,然后在体积比 1:1 的盐酸溶液中浸泡刻蚀 20 min,除去表面氧化膜并用去离子水和无水乙醇反复清洗。石墨纸基底  $\text{SiC}$  纳米线薄膜,分别使用 0.5 M  $\text{HNO}_3$  和 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸泡刻蚀 1 min,并用去离子水清洗。

### 1.2.3 结构表征与电化学性能测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国 Brucker D8-Discover,  $\text{Cu K}\alpha$  靶,  $\lambda=1.5405$  nm)对样品进行晶型结构表征,扫描速度 2 $^{\circ}/\text{min}$ ,步长 0.02 $^{\circ}$ ,扫描范围 10 $^{\circ}\sim$ 80 $^{\circ}$ 。采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)对样品的微观结构和表面形貌进行表征。采用 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测量样品的阴极极化曲线和计时电位曲线,测试采用三电极体系:饱和  $\text{AgCl}$  电极做参比电极,铂电极做辅助电极,复合薄膜电极做工作电极(电极面积为 1  $\text{cm}^2$ )电解质溶液为 1 mol/L 的  $\text{KOH}$  溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 电极的晶型表征

图 1 为实验样品的 XRD 谱图。图中 2 $\theta$  等于 36 $^{\circ}$ 、60 $^{\circ}$ 和 72 $^{\circ}$ 的 3 个强衍射峰与 3C- $\text{SiC}$  的标准卡片(JCPDS Card No. 29-1129)完全吻合,分别对应  $\text{SiC}$  的(111)、(220)和(311)晶面衍射峰位,说明  $\text{SiC}$  纳米线结晶性良好。而 2 $\theta$  等于 22 $^{\circ}$ 、31 $^{\circ}$ 、37 $^{\circ}$ 和 50 $^{\circ}$ 的 4 个衍射峰与  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的标准卡片(JCPDS Card No. 44-1418)完全吻合,分别对应于  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的(010)、(110)、(111)和(120)晶面衍射峰位。说明镍硫合金成功沉积到  $\text{SiC}$  纳米线薄膜上,且结晶结构为  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 。 $\text{SiC}$  和  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的特征衍射峰都出现了,说明两者是物理复合,没有生成新的物质。另外,在  $\text{SiC}$  的最强峰(111)前面有一个小峰 SF 为  $\text{SiC}$  堆垛层错所引起<sup>[18]</sup>。

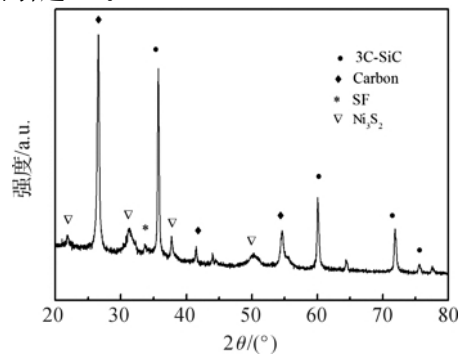


图1 石墨纸基底  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  复合电极的 XRD 图谱

## 2.2 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 电极的形态

为进一步研究  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  在石墨纸基底 SiC 纳米线薄膜上沉积情况,进行了热场发射扫描电镜测试,结果如图 2 所示。图 2(a) 为沉积前 SiC 薄膜的 FESEM 照片,从图中可以看出 SiC 纳米线直径在 80 nm 左右,纳米线粗细均匀且缠结在一起。图 2(b) 为沉积  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  后的复合薄膜 2 万放大倍数的 FESEM 照片,可以发现  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  合金镀层覆盖在纳米线表面,插图复合薄膜的数码照片。图 2(c)、(d) 为复合薄膜的高倍 FESEM 照片,可以清晰地看出沉积  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  后,纳米线表面比较光滑均匀,直径增大到 100 nm 左右。

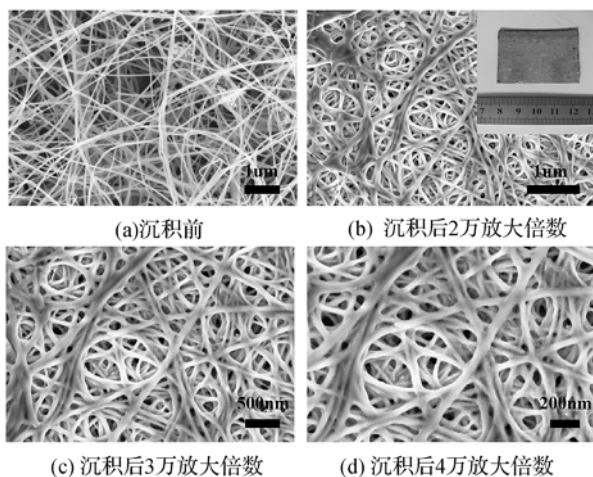


图 2 SiC 纳米线薄膜沉积前后的 FESEM 照片

## 2.3 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 电极的元素

图 3 为复合薄膜的 EDS 图谱,从图中可看出,样品由 Si、C、O、Ni 和 S 五种元素组成,其中氧元素来自于 SiC 纳米线表面  $\text{SiO}_2$  包覆层<sup>[11]</sup>。 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  合金质量分数约为 13.35%,镍硫原子数量比约为 3:2,这与图 1 的 XRD 表征结果一致。

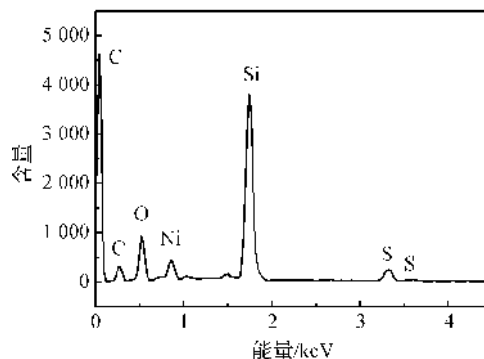
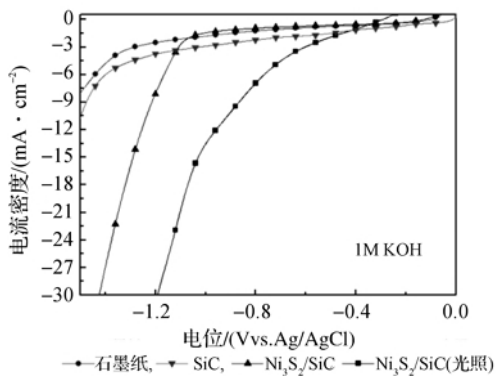


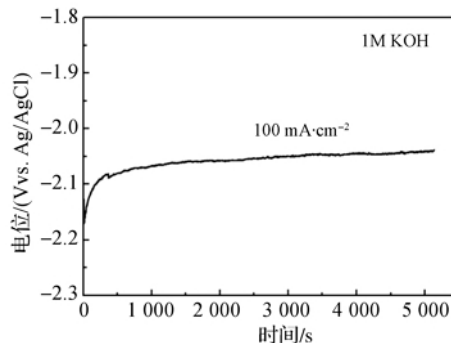
图 3 石墨纸基底  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  复合电极的 EDS 图谱

## 2.4 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 电极的光电性能

为考察复合电极的光电性能,将  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  电沉积前后的电极作为研究电极,并以石墨纸电极作为对照电极,在 1 M KOH 溶液中进行阴极极化,极化曲线如图 4(a)。从图中可以看出,电流密度为  $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,沉积后的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的起始电压比 SiC 电极减小约 200 mV,电极的光电性能得到明显提高。这主要是由于  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  合金具有良好的导电性及优良的催化析氢性能,在半导体 SiC 纳米线上形成许多析氢反应的活性中心。电流密度为  $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,光照下  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的起始电压比无光照下降低约 400 mV。这是因为 SiC 纳米线在光照下电子发生跃迁,产生光生电子,光生电子从 SiC 导带源源不断地并转移至  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  表面,与吸附在合金表面的  $\text{H}^+$  结合,从而加速了反应速率,同时也降低了光生电子与光生空穴的复合概率。为进一步研究  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的稳定性,在 1 M KOH 溶液中进行计时电位曲线测试,如图 4(b)。从图中可以看出,电极在外加电流密度为  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,起初的 200 s,电压有所增大,此后稳定在 -2.05 V,此后的 4800 s 的不间断光电催化反应,电极的电流密度都没有明显变化,这表明该电极具有很好的稳定性。



(a)  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极与对照电极的阴极极化曲线



(b)  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的计时电位曲线

图 4  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的电化学性能测试结果

### 3 结 论

a) 通过恒电流电沉积法制备了镍硫合金/碳化硅纳米线薄膜复合电极, XRD 与 SEM 测试结果表明沉积得到的镍硫合金为  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  结晶态,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  合金镀层均匀包覆在碳化硅纳米线表面, 表面比较光滑均一, 纳米线直径约为 100 nm。

b) 阴极极化曲线表明: 电流密度为  $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极的起始电压比 SiC 电极减小约 200 mV; 光照下  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极起始电压比无光照下降低约 400 mV。因此, 镍硫合金与 SiC 纳米线的复合, 明显改善了电极的光电性能。

c) 对  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  电极进行了计时电位曲线测试: 电极在外加电流密度为  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 4800 s 的不间断光电催化反应, 电极的电流密度都没有明显变化, 表面该电极具有很好的电化学稳定性。

### 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] ZOU Z, YE J, SAYAMA K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 33(10): 625-627.
- [3] MILLS A, HUNTE S L. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 1997, 108(1): 1-35.
- [4] DIGDAYA I A, HAN L, BUIJS T W F, et al. Extracting large photovoltages from a-SiC photocathodes with an amorphous  $\text{TiO}_2$  front surface field layer for solar hydrogen evolution[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(5): 1585-1593.
- [5] ZHOU X, GAO Q, LI X, et al. Ultra-thin SiC layer covered graphene nanosheets as advanced photocatalysts for hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(20): 10999-11005.
- [6] CHEN J, ZHANG J, WANG M, et al. SiC nanowire film grown on the surface of graphite paper and its electrochemical performance[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 605(12): 168-172.
- [7] PENG Y, GUO Z, YANG J, et al. Enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution over micro-SiC by coupling with CdS under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(18): 6296-6300.
- [8] WANG M, CHEN J, LIAO X, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen production of platinum nanoparticle-decorated SiC nanowires under simulated sunlight irradiation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27): 14581-14587.
- [9] HE C, WU X, SHEN J, et al. High-efficiency electrochemical hydrogen evolution based on surface autocatalytic effect of ultrathin 3C-SiC nanocrystals[J]. Nano Letters, 2012, 12(3): 1545-1548.
- [10] GUO X, TONG X, WANG Y, et al. High photoelectrocatalytic performance of a  $\text{MoS}_2$ -SiC hybrid structure for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(15): 4657-4661.
- [11] CHEN J, ZHANG J, WANG M, et al. SiC nanowire film grown on the surface of graphite paper and its electrochemical performance[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 605(12): 168-172.
- [12] COZZOLI P D, FANIZZA E, COMPARELLI R, et al. Role of metal nanoparticles in  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  nanocomposite-based microheterogeneous photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(28): 9623-9630.
- [13] 于华, 李新军, 郑少健, 等. Ni 控制掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的光电化学及光催化活性[J]. 无机化学学报, 2006, 22(6): 978-982.
- [14] SIMON T, BOUCHONVILLE N, BERR M J, et al. Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic  $\text{H}_2$  generation on Ni-decorated CdS nanorods[J]. Nature Materials, 2014, 13(11): 1013-1018.
- [15] CHEN W T, CHAN A, SUN-WATERHOUSE D, et al. Ni/ $\text{TiO}_2$ : A promising low-cost photocatalytic system for solar  $\text{H}_2$  production from ethanol-water mixtures[J]. Journal of Catalysis, 2015, 326: 43-53.
- [16] YU J, WANG S, CHENG B, et al. Noble metal-free  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-gC}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(7): 1782-1789.
- [17] HAN Q, LIU K, CHEN J, et al. A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(11): 1207-1212.
- [18] SEO W S, KOUMOTO K, ARIA S. Morphology and stacking faults of  $\beta$ -silicon carbide whisker synthesized by carbothermal reduction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(10): 2584-2592.

## Study on Preparation and Photoelectric Catalysis Property of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ Composite Electrode

LIU Zhaoxiang, LIAO Xin, DING Lijuan, ZENG Fan, CHEN Jianjun

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Ni-S alloy was prepared by electrodeposition on SiC nanowire film. SiC nanowire / Ni-S alloy film composite electrode was prepared. The morphology, structure and electrochemical properties of such film were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and Linear Sweep Voltammetry (LSV). The results indicate that Ni-S alloy deposition layer is covered on the surface of SiC nanowire film in the form of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  crystalline state. The diameter of SiC nanowires before deposition is about 80 nm and the diameter increases to about 100 nm after deposition. The photoelectric properties of the  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  electrode before and after illumination were mainly investigated. The linear sweep voltammetry (LSV) curves in 1 M KOH solution show that the initial voltage of  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  electrode decreases by about 200 mV, compared with SiC electrode. Under illumination condition, the initial voltage of  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  electrode decreases by about 400 mV (electric current density is about  $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), compared with illumination-free condition. Chronopotentiometric curve of the  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  electrode shows that the electrode exhibits high stability.

**Key words:** Ni-S alloy; SiC nanowire;  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$  electrode; photoelectric catalysis

(责任编辑: 许惠儿)