



rGO-Sb₂Se₃ 薄膜电化学共沉积制备及光电化学性能

杨海超¹, 陈建宇², 刘芳洋¹, 贾明¹, 蒋良兴¹

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 长江存储科技有限责任公司, 武汉 430000)

摘要: 采用恒电位沉积法, 在二元 Sb-GO 溶液体系中得到 rGO-Sb 预制层, 在此过程中, GO 被有效还原成 rGO, 并与 Sb 形成化学键。随后通过将预制层进行二段硒化热处理, 快速去除多余的 Se 制备出 rGO-Sb₂Se₃ 光阴极薄膜。通过 XRD、SEM、Raman、XPS、UV-vis 及 PEC 等手段对薄膜样品进行表征以及光电化学性能测试。结果表明: 负载 rGO 使得 rGO-Sb₂Se₃ 在 700 nm 以内的可见光区域的光吸收系数显著提升。rGO 优良的导电性能及较高的载流子迁移率, 可以快速转移电荷, 抑制载流子的复合, 因此光电化学性能以及光稳定性大大提高, 光电流密度增大至接近 Sb₂Se₃ 单相的 2 倍(-0.20 mA/cm²)。又因为 rGO-Sb₂Se₃ 导带位置(-0.74 V vs.RHE)远负于析氢电位(0 V vs.RHE), 故可作为一种新型光还原产氢的阴极, 具备广阔的应用前景。

关键词: 恒电位沉积; 硒化锑; 还原氧化石墨烯; 光电化学

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0087-13

中图分类号: TF80

文献标志码: A

引文格式: 杨海超, 陈建宇, 刘芳洋, 等. rGO-Sb₂Se₃ 薄膜电化学共沉积制备及光电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 87-99. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37832

YANG Hai-chao, CHEN Jian-yu, LIU Fang-yang, et al. Synthesis of rGO-Sb₂Se₃ film through electrochemical co-deposition and its photoelectrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 87-99. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37832

随着全球能源消耗速度不断攀升, 预计到 2030 年可增加至 22 TW^[1]。由于当前化石能源的总量已达所用能源的 80%以上^[2], 人们迫切需要寻找一种清洁的可再生能源来替代化石燃料。1972 年, FUJISHIMA 等^[3]通过 TiO₂ 半导体薄膜电极, 成功地将光电催化技术应用于水分解, 这一研究成果也开启了光电化学还原水的新篇章。目前研究者们已开展了包括 Si^[4]、CdTe^[5]、In₂P₃^[6]、CaFe₂O₄^[7]、CuInS₂^[8]、CuGa₃Se₅^[9]等光阴极材料在光电化学还原水研究。然而在这些材料中存在着: 光电压较小、元素相对匮乏、包含有毒元素、稳定性较差等诸多缺点。因此, 如何通过绿色、经济的制备工艺, 利用丰度高、毒性低的元素, 合成高效、稳定的光

电阴极成为研究的重点。

Sb₂Se₃ 是一种直接带隙、斜方晶系结构的 P 型半导体, 由于其带隙较窄(1.1~1.3 eV)、吸收系数高(大于 1×10⁵ cm⁻¹), 使得其能吸收紫外-可见光, 以及部分红外光^[10]。此外, Sb₂Se₃ 具有较大的介电常数, 使得其缺陷结合能较小, 复合损耗低, 故具有较高的光电转换效率^[11]。同时, 地壳中 Sb 的元素丰度高, 并且绿色低毒、价格低廉, 使之成为极具应用前景的光电材料^[12-13]。由于 Sb₂Se₃ 的导带大约位于-0.29 V vs.NHE (pH=0 时), 表明 Sb₂Se₃ 可作为光阴极, 用于光电催化分解水产氢。早在 2012 年, 本课题组最先通过光电沉积法在 FTO 上成功制备出 Sb₂Se₃ 薄膜, 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解质中的光

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674298); 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3384); 中国博士后科学基金资助项目(2018M630910)

收稿日期: 2020-08-07; **修订日期:** 2021-09-03

通信作者: 蒋良兴, 教授, 博士; 电话: 15116335788; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

电流密度约为 -0.05 mA/cm^2 ^[14-15]。2015年, CHO等^[16]先通过电沉积制备出Sb预制层薄膜, 然后热蒸发一层Se得到 Sb_2Se_3 纳米线, 以 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 为电解质, 测得光电流密度为 -0.25 mA/cm^2 。2018年, MOON等^[17]通过旋涂法成功制备出 Sb_2Se_3 薄膜, 他们发现前驱液中巯基乙酸含量较小时, 能诱导生长具有(221)择优取向的短 Sb_2Se_3 纳米棒阵列, 光生电子通过 $[\text{Sb}_4\text{Se}_6]_n$ 带在垂直方向收集, 测得光电流达到 -12.5 mA/cm^2 。2019年, LEE等^[18]采用铜掺杂的 NiO_x 作为空穴传输层, 在酸性介质中光电流密度高达 17.5 mA/cm^2 。最近, GUO等^[19]通过一种近距离升华(CSS)技术制备出高质量 Sb_2Se_3 薄膜, 再在其上溅射一层 MoS_2 作为助催化剂和保护层, 在近中性的缓冲溶液中获得 -10 mA/cm^2 的光电流密度。

近年来, 石墨烯作为一种优良的二维碳纳米材料, 得到了研究者的广泛关注。石墨烯具有较高的载流子迁移率, 能够迅速地将光生载流子传导到材料表面或导电基底, 避免载流子的快速复合。此外, 石墨烯还具有优良的导电性, 以及较大的比表面积, 可以增大反应活性位点, 并提供足够多的电荷转移通道以实现载流子分离, 从而缩短了电荷传输路径, 大大提高光生载流子的转移效率^[20]。此外, 石墨烯能与半导体的能带结构进行良好匹配^[21], 并有效提高复合材料的稳定性, 在减少载流子界面复合的同时, 还能扩展对可见光的响应和吸收^[22-23]。基于以上性质, 石墨烯复合材料在光电催化领域的研究与应用也越来越多, 例如: BiVO_4/rGO ^[24]、 CdS/rGO ^[25]、 TiO_2/rGO ^[26]、 $\text{rGO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ^[27]等, 复合后材料的性能以及光稳定性均得到较大的提升。

本文从产业化角度出发, 鉴于原料廉价易得、生产成本低等特点, 选择 Sb_2Se_3 与rGO两种材料, 通过将其复合以改善 Sb_2Se_3 的光电化学性能。目前关于 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$ 的报道还十分稀少, WANG等^[28]通过一步溶剂热法制备出 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$; TIAN等^[29]通过多元醇法合成 Sb_2Se_3 纳米棒, 此后由喷雾干燥法制备出 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$; YI等^[30]首先通过水热法合成 rGO-Sb , 再通过硒化退火制备出 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$; OU等^[10]则采用水热法一步合成 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$ 。电化学法成本低、操作简单、适用性广、能实现大面积连续生产, 在薄膜制备上有相对的优势, 具有一定的应用前景。然而除了本组之前所报道的电化学共

沉积合成 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$ 的方法外, 目前还没有关于电沉积法制备 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$ 的相关文献报道^[31-32]。本文首先通过简单的恒电位共沉积法制备出 rGO-Sb 复合层, 在此过程中, GO被还原成rGO, 并直接原位生长在Sb表面, 可改善两者之间的接触界面。然后采用二段后硒化法对 rGO-Sb 层进行硒化热处理, 使多余的Se迅速气化, 避免第二相Se的生成, 同时提高薄膜的结晶性。最后得到满足要求的 $\text{rGO-Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜。

1 实验

1.1 材料制备

实验所需药品均为分析纯。配置空白体系、单组分GO溶液、单组分Sb溶液, 二元Sb-GO溶液作为 rGO-Sb 预制层的沉积液, pH均为6.0, 具体成分及用量如表1所示。将 $1.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的铜掺杂的二氧化锡(ITO)导电玻璃分别在玻璃清洗剂、丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗15 min, 取出后用氮气吹干, 贴上电镀胶, 使ITO在电解液中裸露出面积为 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 。

表1 不同电沉积体系的组成及用量

Table 1 Composition and content of different electrodeposition systems

System	Sodium potassium tartrate/ (mmol·L ⁻¹)	Antimony potassium tartrate/ (mmol·L ⁻¹)	GO (g·L ⁻¹)
Blank	50.0	0	0
GO	50.0	0	0.5
Sb	50.0	5.0	0
Sb-GO	50.0	5.0	0.5

将ITO在空白溶液、GO溶液、Sb溶液和GO-Sb溶液体系下进行CV扫描, 通过对扫描结果进行分析, 选择出合适的沉积电位(-1.2 V (vs SCE)), 在玻璃三电极体系中共沉积 rGO-Sb 层, 沉积量为 1 C/cm^2 , 沉积结束即得到 rGO-Sb 预制层薄膜。在相同实验条件下, 在单组分Sb体系的溶液中沉积得到Sb层, 以作为对比。三电极体系中, ITO、饱和甘汞电极(SCE)和石墨电极分别作为工作电极、参比电极和对电极。

在对 rGO-Sb 、Sb的硒化过程中, 采用二段后

硒化法, 分别制备出 rGO-Sb₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 薄膜。在管式炉的一端放置 0.5 g Se 粉, 另一端放置 rGO-Sb 或者 Sb 预制层, 在 200 °C 硒化 2 h, 再升温至 250 °C 或者 300 °C 保温 30 min, 将表面多余 Se 气化去除。最后自然冷却至室温, 即得所需样品。

1.2 材料表征

采用日本 Rigaku X 射线衍射仪(XRD)和英国 Renishaw 公司的 inVia 激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman)表征薄膜的物相及结构, 采用日本 HITACHI 公司的 U-4100 型紫外-可见光-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)测试薄膜的光透过率, 通过公式 $\alpha = -\ln T/d$ 和 $(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g)$, 可以计算出材料的光吸收系数(α)和光学禁带宽度(E_g)。其中, T 为薄膜透过率、 d 为薄膜厚度、 A 是常数、 E_g 为禁带宽度, 当材料为直接带隙半导体材料时, $n=2$; 当材料为间接带隙半导体时, $n=1/2$ 。采用 TESCAN MIRA3 LMU 型扫描电镜(SEM)对薄膜进行表面和截面形貌分析。同时, 利用 Oxford X-Max20 能谱系统(EDS)对材料进行元素含量和分布分析。采用 Thermo Fisher Scientific 公司的 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测薄膜中的元素价态和成分含量。文中所有光电化学测试均通过电化学工作站(PARSTAT4000)采用三电极体系进行, 所用电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液, pH≈6.0; 所用光源为 Newport 氙灯, 使用前先用光功率计校准为 AM 1.5 G、100 mW/cm²。

2 结果与分析

2.1 rGO-Sb 预制层的电化学共沉积

2.1.1 电化学行为研究

为了选择合适的沉积电位, 首先对 ITO 在不同溶液体系下进行 CV 测试。图 1 所示为空白溶液体系的 CV 曲线。可以明显观测到 C1 和 C2 处的还原峰, 峰位置分别约为 -0.93 V 和 -1.23 V, 同时在 -1.00 V 左右有一个氧化峰 A1。通过查询相关热力学数据并进行计算^[33-34], 可知 In 和 Sn 的还原电位分别为 -0.81 V vs.SCE 和 -0.72 V vs.SCE。由于过电位的存在, 因此, C1 和 C2 分别对应于 SnO₂ 还原生成 Sn, In₂O₃ 还原生成 In。而 A1 峰则对应于 ITO 基底的氧化。

ITO 基底在 GO 溶液体系的 CV 曲线如图 2(a) 所示。在阴极分支中, C1 和 C2 还原峰出现的位置均与空白溶液体系一致, 而中间的 C3 峰则是因为 GO 在较负的电位下发生了不可逆的电化学还

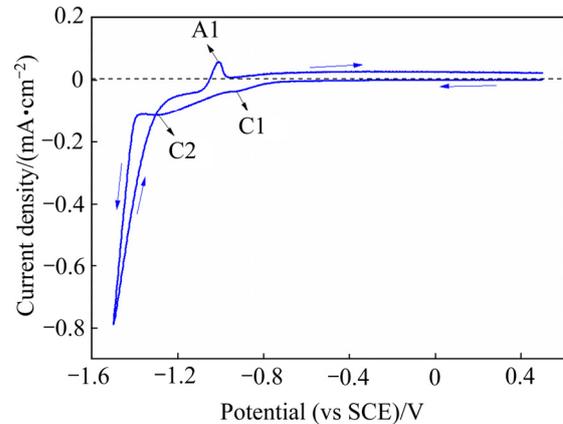


图 1 ITO 基底在空白溶液中的 CV 曲线
Fig. 1 CV curves of ITO substrate in blank solution system

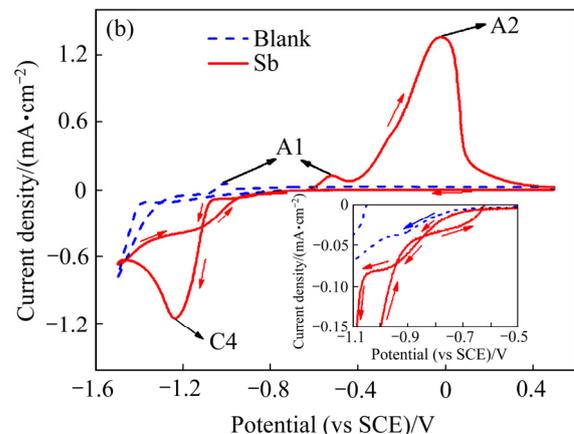
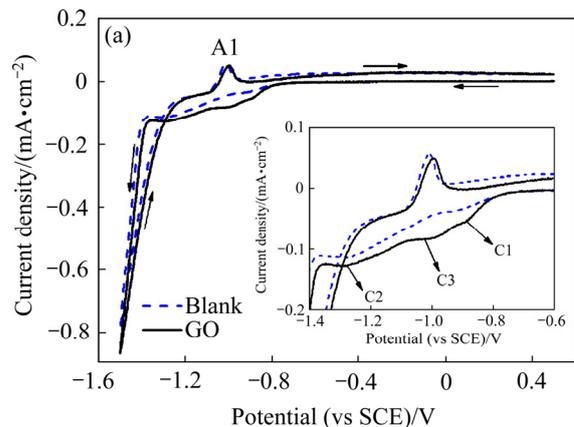


图 2 ITO 基底在单组分 GO 溶液和单组分 Sb 溶液体系中的 CV 曲线
Fig. 2 CV curves of ITO substrate in GO(a) and Sb(b) solution systems

原^[35-37]。图 2(b)所示为 Sb 溶液体系的 CV 曲线。在阴极分支上, 电位从-1.05 V 负向移动时电流迅速增大, 并在-1.23 V 附近出现一个峰值, 将此峰标记为 C4, 此后电流开始减小。同时, 观测发现当电位负向移动至约-1.05 V 后, ITO 表面开始变黑, 因此该过程对应于锑单质的沉积, C4 峰代表 SbO^+ 被还原生成 Sb。有研究者发现, 在 Sb 单质沉积之前, 存在较弱的还原电流和还原峰, 被证实为电极表面的吸附 SbO^+ 转化为 SbO^- , 以及电离的 $[(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^-$ 被转化为吸附 SbO^- ^[38]。因此, 在 -0.60 V 至 -1.05 V 电位范围内, 与空白溶液相比, Sb 溶液体系增大的还原电流可归因于 SbO^+ 与 $[(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^-$ 的吸附还原。而在阳极分支中, 可以观测到, 空白溶液体系中原本在 -1.00 V 左右出现的 A1 峰, 在 -0.52 V 才出现, 这是由于还原生成的单质 Sb 覆盖在 ITO 表面, 一定程度上隔绝了 ITO 基底与电解液的接触, 延迟了该峰的出现。对于 -0.02 V 的 A2 峰则是由于单质 Sb 再次被氧化所致。

图 3 所示为二元 GO-Sb 溶液体系下的 CV 曲线。对于阴极分支, 当电位负向移动至 -0.8 V 以后时, GO-Sb 溶液的电流大于空白溶液, 这是因为上述吸附还原反应开始发生。电位继续负移至 -0.93 V 时, 由于 GO 被还原, 其电流会略大于 Sb 溶液体系的电流。当电位负移至 -1.05 V, GO-Sb 和 Sb 溶液的电流突增并形成还原峰 C4, 该过程是由于 Sb 单质的沉积, 其峰电流密度值比 Sb 体系小, 峰电势也更负(-1.25 V), 表明生成的 GO 可能对 Sb 的沉积存在抑制作用。此外, 阳极分支中的 A1 和 A2 峰分别对应于 ITO 和 Sb 的氧化。

此后, 研究了扫描速率对伏安特性的影响, 以进一步了解 rGO-Sb 共沉积的电化学行为。由图 4(a)和(b)可知, 随着扫描速率的增加, C4 还原峰的电位均发生明显负移, 且峰电流增大, 这表明在 Sb 和 rGO-Sb 体系的电沉积过程中, C4 所对应的电沉积反应不可逆^[39]。根据电极过程控制机理, 氧化峰或还原峰的峰电流与扫描速率成线性关系时, 电极过程主要受动力学反应控制; 峰电流与扫描速率的平方根成线性关系, 则电极过程主要受扩散控制。图 4(c)和(d)显示 C4 峰的峰电流密度与扫描速率的平方根呈线性关系, 线性相关系数分别为

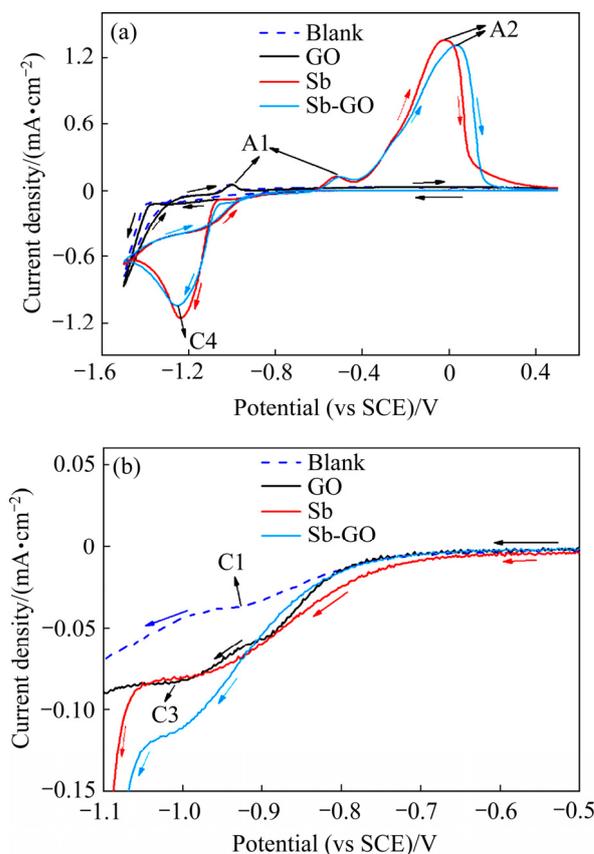


图 3 ITO 基底在 GO-Sb 二元溶液体系中的 CV 曲线以及阴极分支局部图

Fig. 3 CV curves of ITO substrate in GO-Sb binary system(a) and part of cathode branch (b)

$R_{\text{Sb}}^2 = 0.9963$ 、 $R_{\text{Sb-GO}}^2 = 0.9940$, 这表明 C4 对应的反应受扩散控制^[39-40]。

2.1.2 rGO-Sb 预制层的恒电位共沉积

根据 CV 的结果与讨论, 选择 -1.20 V 作为共沉积 rGO-Sb 预制层的电位, 沉积量为 1 C/cm^2 , 并以该条件沉积单质 Sb。由图 5(a)的 XRD 谱可知, 除去较为强烈的 ITO 峰后, rGO-Sb 和 Sb 的衍射峰均能与 Sb 的标准 PDF 卡片匹配良好, 且 Sb 预制层的衍射特征峰强度更大, 证明了薄膜中 Sb 的存在。为了进一步确认和分析薄膜的物相, 对薄膜进行 Raman 光谱检测。如图 5(b)所示, 位于 1346 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} 的特征峰分别对应于 rGO 的 D 带和 G 带^[10], 该结果也证明了预制层中确实存在 rGO。其中, D 带对应于石墨烯中碳原子的晶格缺陷, 而 G 带则对应 sp^2 杂化碳原子的 C—C 键拉伸和 C=C

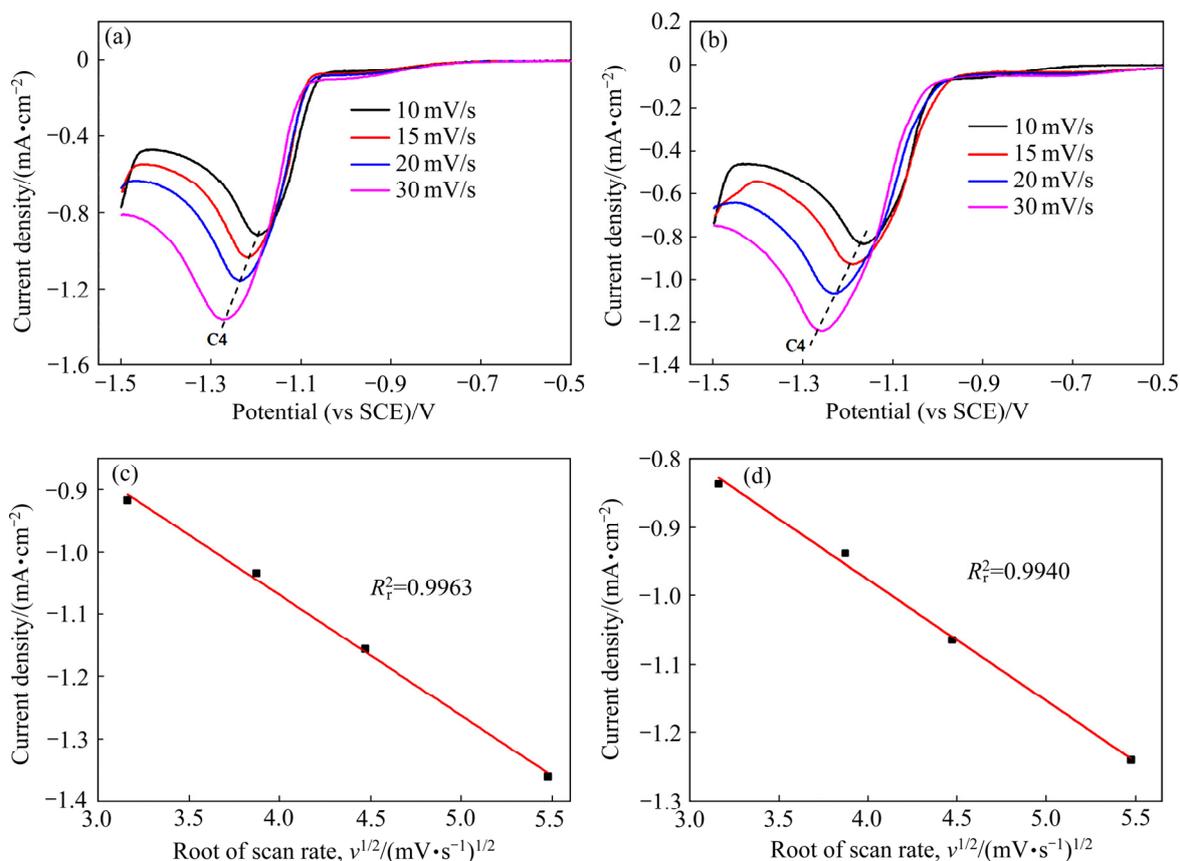


图 4 不同扫描速率下 ITO 在 Sb 体系、Sb-GO 体系的 CV 曲线(阴极分支)以及 Sb 体系、Sb-GO 体系中 C4 还原峰电流密度与扫描速率平方根关系图

Fig. 4 Cyclic voltammograms (cathodic branch) of ITO electrode at different scan rate in Sb solution system(a) and Sb-GO solution system(b), relationship between current density of C4 reduction peak and square root of scanning rate in Sb solution system(c) and Sb-GO solution system(d)

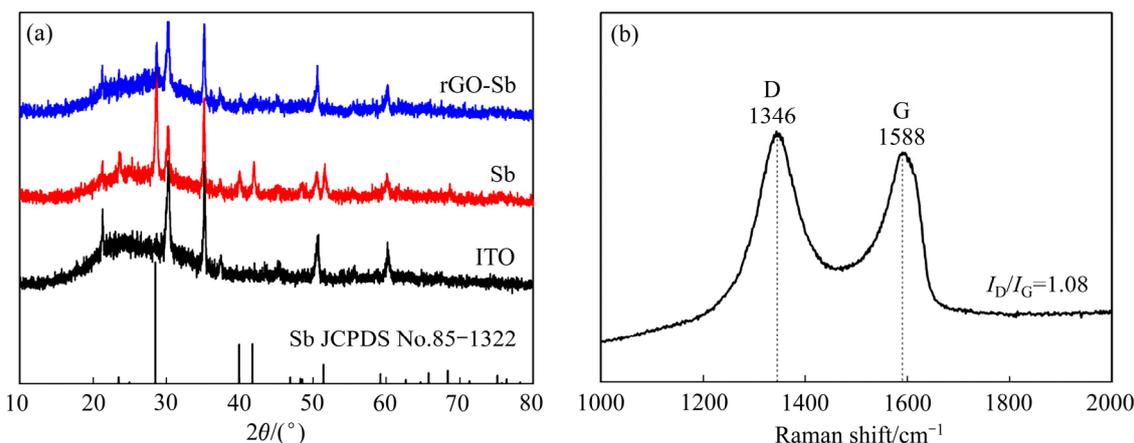


图 5 rGO-Sb 和 Sb 的 XRD 谱以及 rGO-Sb 的 Raman 谱

Fig. 5 XRD patterns of rGO-Sb and Sb(a) and Raman spectrum of rGO-Sb(b)

的面内伸缩振动, 因此, I_D/I_G 的值代表着石墨烯结构规整程度, 其值越大, rGO 的缺陷较多。经过计算, rGO-Sb 预制层中 $I_D/I_G=1.08$, 表明此时 rGO 尚

存在较多缺陷。

图 6(a)和(b)所示为 rGO-Sb 预制层的 SEM 像。由图 6 可知, Sb 颗粒呈圆球状, 粒径在 500 nm 以

内,微球紧密向上堆积形成簇,且簇与簇之间会留有空隙,还原生成的透明状rGO以薄片形式,覆盖在Sb球上,从而将其连成整体。而在图6(c)和(d)中,Sb层的形貌则与rGO-Sb层有所不同,在相同的沉积条件下,Sb颗粒排列更为紧密与平整,在ITO基底上覆盖相对均匀,没有留下较大的空隙,且有的颗粒还会聚集呈片,穿插交错排布。

2.2 rGO-Sb₂Se₃薄膜的制备与表征

2.2.1 物相成分

对rGO-Sb和Sb进行二段硒化退火后,由其XRD谱(见图7)可知,除去ITO的衍射峰,二段硒化处理得到Sb₂Se₃和rGO-Sb₂Se₃的特征峰均能与斜方晶系Sb₂Se₃的标准PDF卡片(JCPDS No. 15-0861)匹配良好,未观测到其他杂质峰的存在,

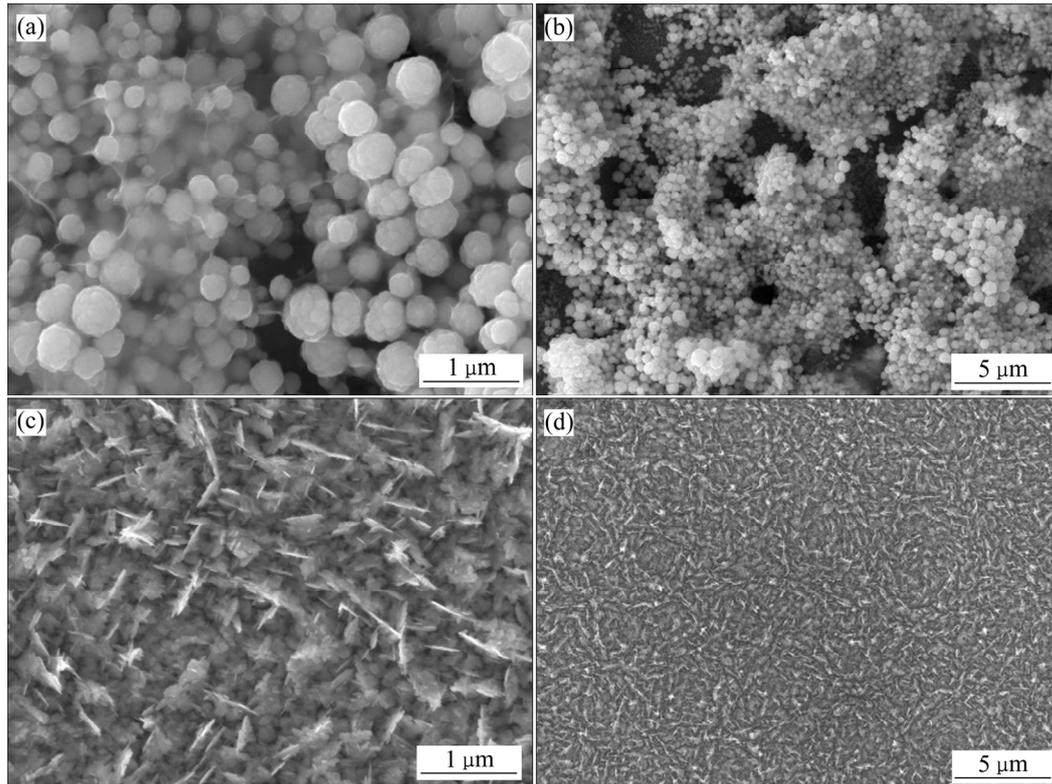


图6 rGO-Sb层和Sb层的SEM像

Fig. 6 SEM images of rGO-Sb(a), (b) and Sb(c), (d) layers

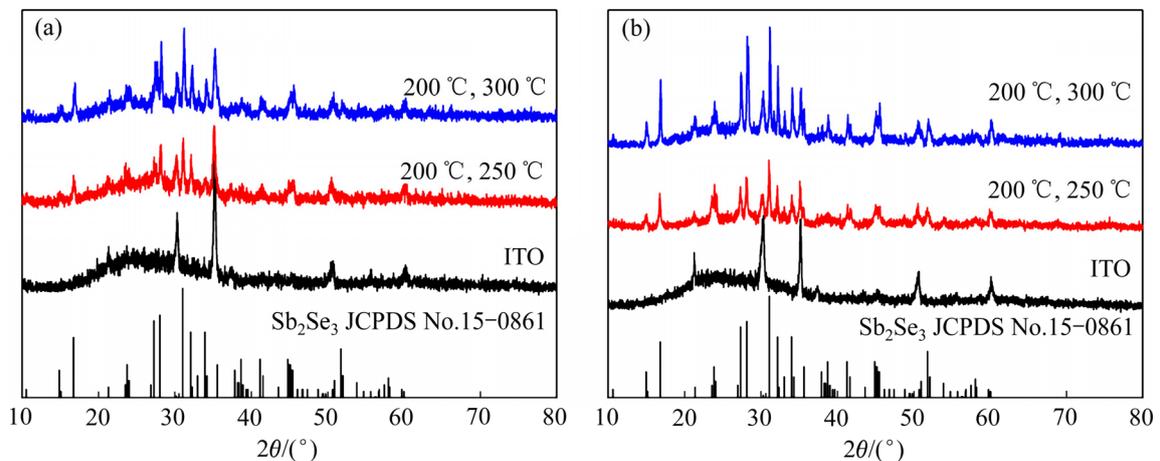


图7 二段硒化热处理所得Sb₂Se₃薄膜和rGO-Sb₂Se₃薄膜的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of Sb₂Se₃ films(a) and rGO-Sb₂Se₃ films(b) obtained by two-stage selenization treatment

表明所制备样品基本完全硒化, 具有较高的纯度, 并且第二段退火温度为 300 °C 时, 薄膜的结晶性更佳。

rGO-Sb₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 的 Raman 光谱如图 8(a) 所示, 图 8 中, 115、151、187、208、252 和 447 cm⁻¹ 处的峰, 均为 Sb₂Se₃ 的 Raman 特征峰^[12,41-44]。其中 187 cm⁻¹ 处的主峰对应于 Sb—Se 键, 115 cm⁻¹ 对应 Se—Se 键^[42], 151 cm⁻¹ 和 252 cm⁻¹ 均对应于 Sb—Sb 键^[41-43], 447 cm⁻¹ 处的峰则对应于 Sb—Se 键的伸缩振动。经过计算, rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的 I_D/I_G 值为 0.93, 相比于预制层(1.08)明显降低, 表明 rGO 的缺陷密度减少^[45], 这是因为氧化石墨烯在较低温度下加热时, 既除掉了氧化石墨烯层间水分, 又消去了部分羧基等含氧官能团^[46-48]。为进一步确认 GO 的还原程度, 以及 rGO 是否与 Sb₂Se₃ 产生化学键的结合, 对 GO 和 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜进行 XPS 表征。如图 8(b) 所示, 对于 GO 薄膜(将 GO 分散液滴涂在 ITO 表面, 烘干制得), 结合能位于 284.7 eV、286.8 eV 和 288.6 eV 的 3 个峰分别对应于 C—C、C—O 和 C=O^[24, 49], 而 rGO-Sb₂Se₃ 中 C—O 和 C=O 的峰强明显下降, 表明在制备过程中, 含氧官能团数量减小, GO 被有效还原。此外 283.2 eV 处的峰, 则对应于 C—Sb 键^[50-51], 该化学键的形成有利于两者间载流子的传输。

2.2.2 薄膜形貌

图 9(a)和(b)所示分别为第二段热处理温度 250 °C 和 300 °C 时所得 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的 SEM 像。

对比可知, 当第二段热处理温度为 300 °C 时, 薄膜由小纳米颗粒堆积而成, 排列并不致密; 而第二段热处理温度为 250 °C 的薄膜, 除了堆叠的块状颗粒以外, 表面还有纳米棒附着, 这种纳米棒状结构被认为更加有利于载流子的传输, 具有更好的光电化学性能^[16, 52-53]。此外, 250 °C 硒化所得薄膜的颗粒尺寸要比 300 °C 得到的颗粒尺寸要大, 由于缺陷态通常位于界面以及晶界处, 因此更小的晶界意味着缺陷态密度减少, 从而有效抑制载流子复合。

由于所形成的 rGO 尺寸太小, 在 SEM 像中并不能直接观察到 rGO 的存在, 不过薄膜是由类似石墨烯的褶皱结构堆积而成, 可能是硒化时 Sb₂Se₃ 颗粒围绕在 rGO 周围生长所致。由 rGO-Sb₂Se₃ 的 EDS 元素面扫结果可知(见图 9(c)), C、Sb、Se 三种元素在薄膜上分布均匀, 结合之前 C 1s 的高分辨 XPS 分析, rGO 与 Sb₂Se₃ 之间紧密结合, 有利于发挥 rGO 优良的导电性能, 使载流子进行快速传导, 抑制复合。

2.2.3 光电性能

为了研究薄膜的光学性能, 通过测试薄膜的光透过率, 再由公式 $\alpha = -\ln T/d$ 和 $(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g)$, 分别计算出薄膜的光吸收系数 α 以及禁带宽度 E_g , 其结果如图 10 所示。由图 10(a)可以明显地观测到, 在波长小于 700 nm 的范围内, rGO-Sb₂Se₃ 的光吸收系数大于 Sb₂Se₃ 的, 这表明在可见光区域内, rGO-Sb₂Se₃ 对光的吸收与利用更加有效, 而这种增

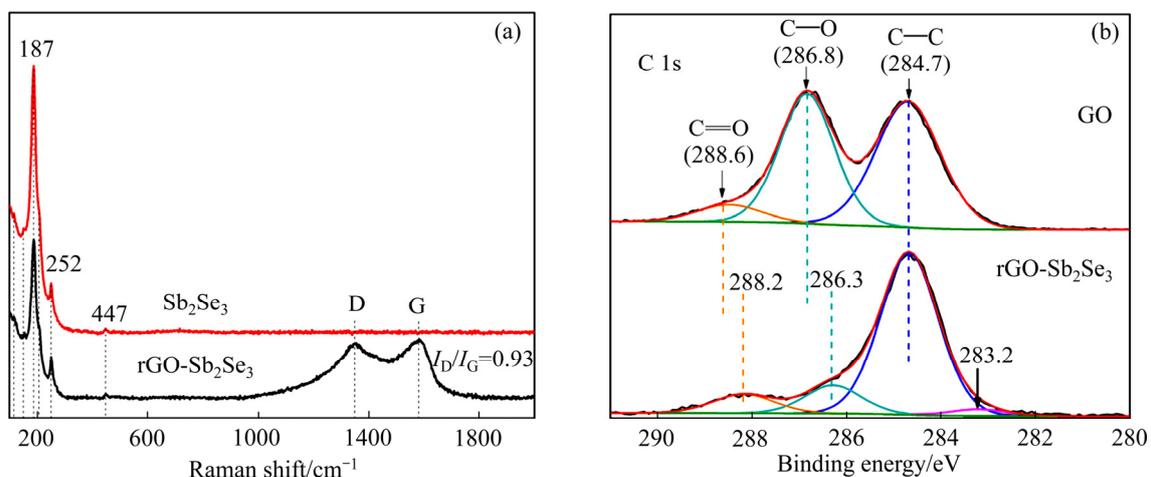


图 8 rGO-Sb₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 的 Raman 谱以及 rGO-Sb₂Se₃ 和 GO 薄膜中 C 1s 高分辨 XPS 图

Fig. 8 Raman spectra(a) and high resolution XPS spectra (b) of C 1s of rGO-Sb₂Se₃ and GO films

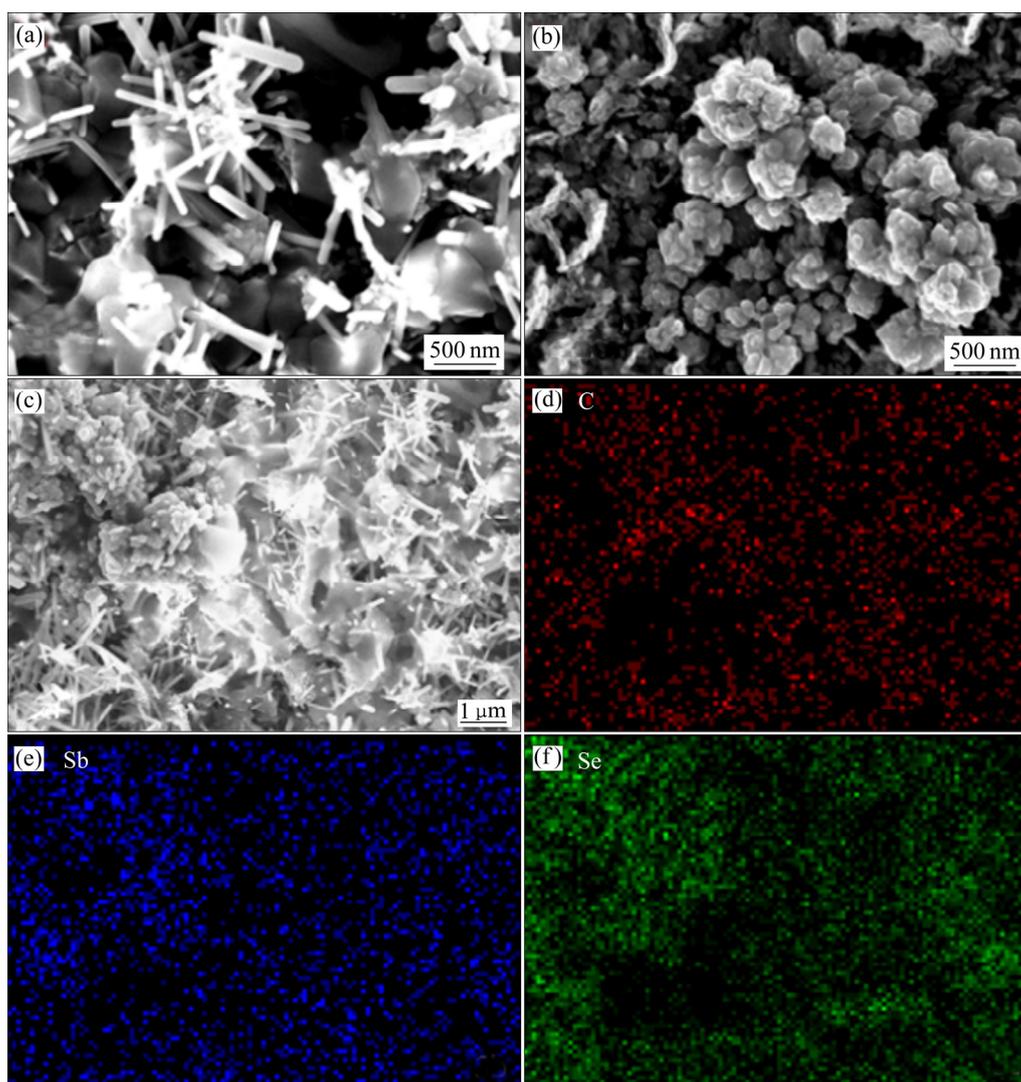


图 9 第二段热处理温度 250 °C 和 300 °C 所得 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的 SEM 像以及第二段热处理温度 250 °C 时所得 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的 SEM 及 EDS 元素分布

Fig. 9 SEM images of rGO-Sb₂Se₃ thin film obtained at 250 °C (a), 300 °C (b) and SEM (c) and EDS ((d)-(f)) elements analysis of rGO-Sb₂Se₃ film obtained at 250 °C in two-stage selenization treatment

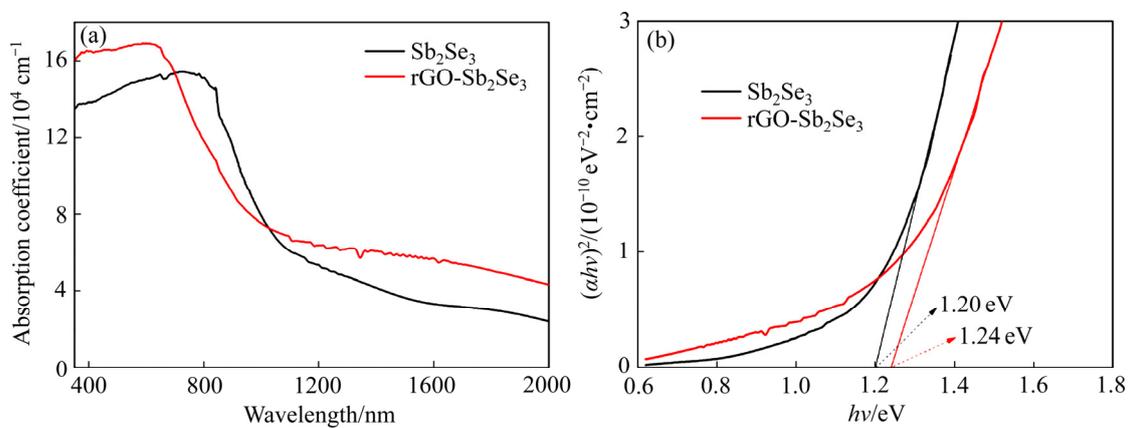


图 10 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜和 Sb₂Se₃ 薄膜的光吸收系数 α 和禁带宽度 E_g

Fig. 10 Light absorption coefficient α (a) and E_g of rGO-Sb₂Se₃ and Sb₂Se₃ films (b)

强的光吸收能力也将大幅提升 rGO-Sb₂Se₃ 的光电化学性能。由图 10(b)可知, rGO-Sb₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 计算所得禁带宽度分别为 1.24 eV 和 1.20 eV, 两者数值相近, 与文献[12, 54–56]报道一致, 表明 rGO 的引入并不会明显改善其带隙值。

将 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜在两种不同频率下(70 Hz 和 100 Hz)进行莫特-肖特基测试, 如图 11(a)所示。曲线斜率均为负, 表明 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜具有 P 型响应特性, 由切线与 X 轴的交点所在的位置, 可知样品的平带电位约为 0.3 V vs.RHE。平带电位是半导体表面能带拉平时所需要的外加电位, 它与半导体的费米能级所对应电位相等。通常情况认为 P 型半导体价带位置比费米能级高约 0.2 V^[57], rGO-Sb₂Se₃ 禁带宽度计算结果为 1.24 eV, 因此 rGO-Sb₂Se₃ 的价带和导带电位分别为 0.5 V vs.RHE 和 -0.74 V vs.RHE, 由此可以得到 rGO-Sb₂Se₃ 的能

带结构示意图(见图 11(b))。由于 rGO-Sb₂Se₃ 的导带电位远负于析氢电位(0 V vs RHE)), 表明该复合薄膜具备较强的还原能力, 可作为光电还原水产氢的阴极使用。

最后, 本文对 Sb₂Se₃ 和 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的光电化学性能(PEC)进行测试, 其结果如图 12 所示。对于相同的薄膜, 当第二段热处理温度为 250 °C 时, 其光电流密度要明显大于 300 °C, 说明热处理温度为 250 °C 时能有效改善薄膜的光电化学活性。对比图 12(a)和(b)可知, 当第二段热处理温度为 250 °C 时, rGO-Sb₂Se₃ 光电流密度在 0 V vs.RHE 时可以达到 -0.20 mA/cm², 数值接近于 Sb₂Se₃ 光电流(-0.12 mA/cm²)的两倍, 且光电流密度随着电位负向移动稳定增加, 而暗电流几乎为 0, 进一步证明负载 rGO 后复合薄膜的光电性能和光稳定性相较于 Sb₂Se₃ 得到明显提升。

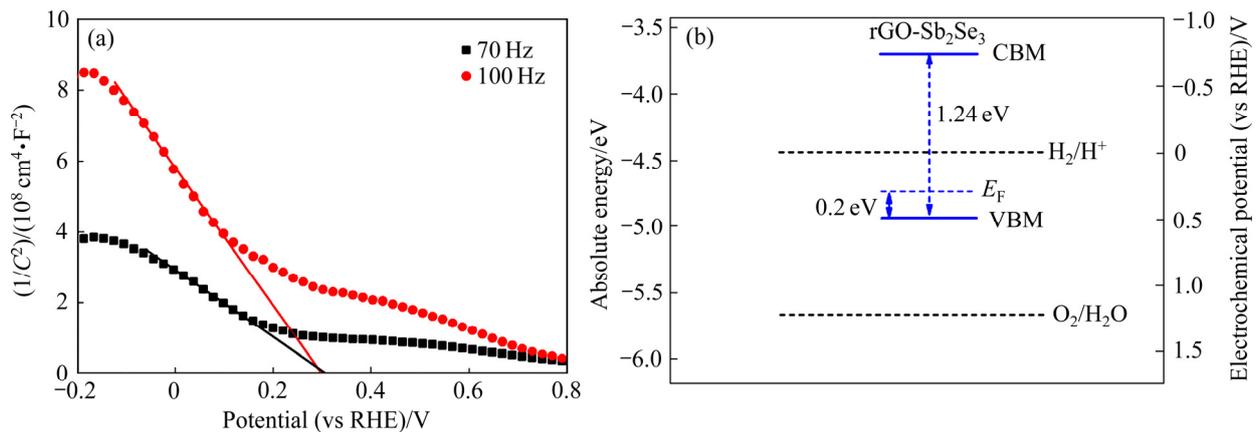


图 11 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的莫特-肖特基曲线和能级结构示意图

Fig. 11 Mott-Schottky curves(a) and energy level structure(b) of rGO-Sb₂Se₃ films

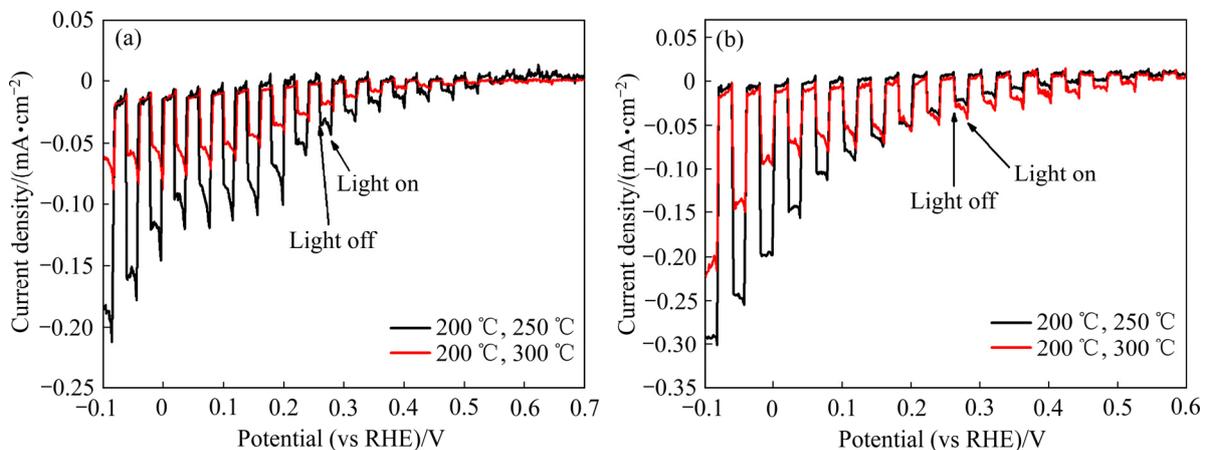


图 12 Sb₂Se₃ 薄膜和 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜的光电响应曲线

Fig. 12 Photocurrent response curves of Sb₂Se₃(a) and rGO-Sb₂Se₃(b) films

3 结论

1) 通过选择 -1.20 V (vs SCE)作为共沉积电位, 首先制备出 rGO-Sb 的预制层, 再对预制层进行二段硒化热处理, 最后成功制备出 rGO-Sb₂Se₃ 薄膜。

2) 复合薄膜由 Sb₂Se₃ 和 rGO 构成, 无其他杂质, GO 被成功还原并被致密的 Sb₂Se₃ 颗粒围绕生长, 两者间形成化学键结合, 可有效转移光生载流子。

3) 复合 rGO 后, rGO-Sb₂Se₃ 薄膜在可见光区的光吸收能力明显增强, 由于 rGO 优良的载流子迁移率, 以及特殊的 3D 结构可提供足够的电荷转移通道, 大大增强电荷传输, 并抑制了载流子复合, 进而光电流密度大幅提升, 约为 Sb₂Se₃ 的两倍。

REFERENCES

- [1] 吴芝, 孙岚, 林昌健. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 电化学, 2019, 25(5): 529–552.
WU Zhi, SUN Lan, LIN Chang-jian. Progress of research on photocatalytic hydrogen production[J]. Journal of Electrochemistry, 2019, 25(5): 529–552.
- [2] KIM D, SAKIMOTO K K, HONG D, et al. Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11): 3259–3266.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.
- [4] LUO Z, WANG T, GONG J. Single-crystal silicon-based electrodes for unbiased solar water splitting: Current status and prospects[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(7): 2158–2181.
- [5] SU J, MINEGISHI T, KATAYAMA M, et al. Photoelectrochemical hydrogen evolution from water on a surface modified CdTe thin film electrode under simulated sunlight[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(9): 4486–4492.
- [6] LEE M H, TAKEI K, ZHANG J, et al. p-type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(43): 10760–10764.
- [7] SEKIZAWA K, NONAKA T, ARAI T, et al. Structural improvement of CaFe₂O₄ by metal doping toward enhanced cathodic photocurrent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 10969–10973.
- [8] ZHAO J, MINEGISHI T, ZHANG L, et al. Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO₂ on porous CuInS₂ photocathodes prepared by an electrodeposition-sulfurization method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(44): 11808–11812.
- [9] MUZZILLO C P, KLEIN W E, LI Z, et al. Low-cost, efficient, and durable H₂ production by photoelectrochemical water splitting with CuGa₃Se₅ photocathodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19573–19579.
- [10] OU X, YANG C, XIONG X, et al. A new rGO-over coated Sb₂Se₃ nanorods anode for Na⁺ battery: In situ X-ray diffraction study on a live sodiation/desodiation process[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(13): 1606242.
- [11] ZENG K, XUE D J, TANG J. Antimony selenide thin-film solar cells[J]. Semiconductor Science & Technology, 2016, 31(6): 063001.
- [12] LIU X, CHEN J, LUO M, et al. Thermal evaporation and characterization of Sb₂Se₃ thin film for substrate Sb₂Se₃/CdS solar cells[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(13): 10687–10695.
- [13] VENKATASUBRAMANIAN R, SILVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. Nature, 2001, 413(6856): 597–602.
- [14] LAI Y, CHEN Z, HAN C, et al. Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films by electrodeposition and annealing treatment[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 510–514.
- [15] YANG J, LAI Y, FAN Y, et al. Photoelectrochemically deposited Sb₂Se₃ thin films: Deposition mechanism and characterization[J]. RSC Advances, 2015, 5(104): 85592–85597.
- [16] KWON Y H, JEONG M, DO H W, et al. Liquid-solid spinodal decomposition mediated synthesis of Sb₂Se₃ nanowires and their photoelectric behavior[J]. Nanoscale, 2015, 7(30): 12913–12920.

- [17] YANG W, AHN J, OH Y, et al. Adjusting the anisotropy of 1D Sb₂Se₃ nanostructures for highly efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1702888.
- [18] LEE H, YANG W, TAN J, et al. Cu-doped NiO_x as an effective hole-selective layer for a high-performance Sb₂Se₃ photocathode for photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 995–1003.
- [19] GUO L P, SHINDE P S, MA Y X, et al. Scalable core-shell MoS₂/Sb₂Se₃ nanorod array photocathodes for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(3): 1900442.
- [20] LI X, YU J, WAGEH S, et al. Graphene in photocatalysis: A review[J]. *Small*, 2016, 12(48): 6640.
- [21] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(15): 5234–5244.
- [22] TU W, YONG Z, QI L, et al. An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO₂-graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: Graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO₂ into methane and ethane[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(14): 1743–1749.
- [23] YANG S, YUAN L, SONG X, et al. Covalently coupled ultrafine H-TiO₂ nanocrystals/nitrogen-doped graphene hybrid materials for high-performance supercapacitor[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17884.
- [24] YUN H N, IWASE A, KUDO A, et al. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(17): 2607–2612.
- [25] LI Q, GUO B, YU J, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10878–10884.
- [26] SHEN J, SHI M, YAN B, et al. Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites[J]. *Nano Research*, 2011, 4(8): 795–806.
- [27] DUBALE A, SU W N, TAMIRAT A, et al. The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18383–18397.
- [28] WANG X, WANG H, LI Q, et al. Antimony selenide nanorods decorated on reduced graphene oxide with excellent electrochemical properties for Li-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(13): A2922–A2929.
- [29] TIAN Y, SUN Z, ZHAO Y, et al. Facile spray drying approach to synthesize Sb₂Se₃/rGO composite anode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21(1): 15.
- [30] YI Z, QIAN Y, JIANG S, et al. Self-wrinkled graphene as a mechanical buffer: A rational design to boost the K-ion storage performance of Sb₂Se₃ nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122352.
- [31] WANG J, CHEN J, JIANG L, et al. Cyclic voltammetry analysis of Co-electrodeposition mechanism of rGO-Sb₂Se₃ thin films photocathode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): D421–D426.
- [32] JIANG L, CHEN J, WANG Y, et al. Graphene-Sb₂Se₃ thin films photoelectrode synthesized by in situ electrodeposition[J]. *Materials Letters*, 2018, 224: 109–112.
- [33] 梁英教. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- LIANG Ying-jiao. Thermodynamic data book of inorganic materials[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [34] 杨显万. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- YANG Xian-wan. Handbook of thermodynamic data calculation for high temperature aqueous solutions[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [35] CHEN L, TANG Y, WANG K, et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(2): 133–137.
- [36] SHAO Y, WANG J, ENGELHARD M, et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(4): 743–748.
- [37] GUO H L, WANG X F, QIAN Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(9): 2653–2659.
- [38] LI F, WANG W. Electrochemical reduction process of Sb(III)

- on Au substrate[C]//Proceedings of the International Conference on Thermoelectrics, China: IEEE, 2007.
- [39] KOWALIK R, ŻABIŃSKI P, FITZNER K. Electrodeposition of ZnSe[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(21): 6184–6190.
- [40] GREEF R. *Instrumental methods in electrochemistry*[M]. New York: Ellis Horwood, 1985, 443.
- [41] SONG H, LI T, ZHANG J, et al. Highly anisotropic Sb₂Se₃ nanosheets: Gentle exfoliation from the bulk precursors possessing 1D crystal structure[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(29): 1700441.
- [42] IVANOVA Z G, CERNOSKOVA E, VASSILEV V S, et al. Thermomechanical and structural characterization of GeSe₂-Sb₂Se₃-ZnSe glasses[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(5/6): 1025–1028.
- [43] MALLIGAVATHY M, KUMAR R T A, DAS C, et al. Growth and characteristics of amorphous Sb₂Se₃ thin films of various thicknesses for memory switching applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 429: 93–97.
- [44] FARFÁN W, MOSQUERA E, MARÍN C. Synthesis and blue photoluminescence from naturally dispersed antimony selenide (Sb₂Se₃) 0-D nanoparticles[J]. *Journal of Computational & Theoretical Nanoscience*, 2011, 4(1): 85–88.
- [45] YANG M Q, ZHANG N, PAGLIARO M, et al. Artificial photosynthesis over graphene-semiconductor composites. Are we getting better?[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(24): 8240–8254.
- [46] GARCÍAGÓMEZ A, EUGÉNIO S, DUARTE R G, et al. Electrodeposited reduced-graphene oxide/cobalt oxide electrodes for charge storage applications[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 382: 34–40.
- [47] AN S J, ZHU Y, SUN H L, et al. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(8): 1259–1263.
- [48] DÍEZBETRIU X, ÁLVAREZGARCÍA S, BOTAS C, et al. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(41): 6905–6912.
- [49] PAN Z, HISATOMI T, WANG Q, et al. Photoreduced graphene oxide as a conductive binder to improve the water splitting activity of photocatalyst sheets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(38): 7011–7019.
- [50] JEON I Y, CHOI M, CHOI H J, et al. Antimony-doped graphene nanoplatelets[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7123.
- [51] SLADKEVICH S, GUN J, PRIKHODCHENKO P V, et al. The formation of a peroxyantimonate thin film coating on graphene oxide (GO) and the influence of the GO on its transformation to antimony oxides and elemental antimony[J]. *Carbon*, 2012, 50(15): 5463–5471.
- [52] LI Z, FENG J, YAN S, et al. Solar fuel production: Strategies and new opportunities with nanostructures[J]. *Nano Today*, 2015, 10(4): 468–486.
- [53] KIM J, YANG W, OH Y, et al. Self-oriented Sb₂Se₃ nanoneedle photocathodes for water splitting obtained by a simple spin-coating method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2180–2187.
- [54] PRABHAKAR R R, SEPTINA W, SIOL S, et al. Photocorrosion-resistant Sb₂Se₃ photocathodes with earth abundant MoS_x hydrogen evolution catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23139–23145.
- [55] LI D B, YIN X, GRICE C R, et al. Stable and efficient CdS/Sb₂Se₃ solar cells prepared by scalable close space sublimation[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 346–353.
- [56] ZHANG L, LI Y, LI C, et al. Scalable low-bandgap Sb₂Se₃ thin-film photocathodes for efficient visible-near-infrared solar hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12753.
- [57] MATSUMOTO Y. Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 126(2): 227–234.

Synthesis of rGO-Sb₂Se₃ film through electrochemical co-deposition and photoelectrochemical performance

YANG Hai-chao¹, CHEN Jian-yu², LIU Fang-yang¹, JIA Ming¹, JIANG Liang-xing¹

- (1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Yangtze Memory Technologies Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: Using the potentiostatic electrodeposition method, the rGO-Sb pre-layer was obtained in the binary Sb-GO solution system, in which GO was effectively reduced to rGO, and there were chemical bonds forming between rGO and Sb nanoparticles, then the rGO-Sb pre-layer was transformed to rGO-Sb₂Se₃ through a two-stage selenization treatment. The Sb₂Se₃ and rGO-Sb₂Se₃ composite film were characterized by XRD, SEM, Raman, XPS, UV-vis and carried out the photoelectrochemical test. The results indicate that the modification of rGO induces are markably increased light absorption coefficient within 700 nm in the visible light region. Due to the excellent conductivity and high carriers-mobility of rGO, it can quickly transfer charges and prevent the recombination of photo-induced carriers, so the photoelectrochemical performance and light-stability are significantly improved, and photocurrent density increases to nearly twice (-0.20 mA/cm^2) as much as that of Sb₂Se₃ film. Because the conduction band position (-0.74 V vs.RHE) of rGO-Sb₂Se₃ is more negative than the hydrogen evolution potential (0 V vs.RHE), it can be applied as a novel photocathode used to photoreduce H₂O to produce hydrogen, which has a promising prospect.

Key words: potentiostatic electrodeposition; Sb₂Se₃; rGO; photoelectrochemical

Foundation item: Project(51674298) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2017JJ3384) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2018M630910) supported by China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2020-08-07; **Accepted date:** 2021-09-03

Corresponding author: JIANG Liang-xing; Tel: +86-15116335788; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)