

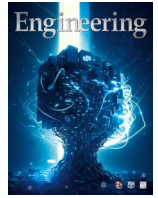


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Material Science and Engineering—Article

利用三元合金保护和催化的硅光阳极与廉价硅太阳能电池相结合实现 12.0% 的太阳能制氢效率

何凌云, 洪欣, 王亦清, 邢众航, 耿嘉峰, 郭鹏慧, 苏进展, 沈少华*

International Research Center for Renewable Energy, State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 July 2021

Revised 6 May 2022

Accepted 10 May 2022

Available online 18 May 2023

关键词

n-Si
光阳极
水分解
光伏/光电化学器件

摘要

n型硅(n-Si)表面在水溶液中容易被氧化和钝化,导致其在光电化学(PEC)分解水中的析氧反应(OER)动力学缓慢。本工作通过欠电位沉积成功地在p⁺n-Si基底上电沉积了三金属Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}保护层。制备的Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}/p⁺n-Si光阳极具有优异的稳定性和PEC水氧化活性,具有相对低的OER起始电位[相对于可逆氢电极电势(RHE)仅为0.938 V],并且在1.23 V vs RHE电位时具有较高的光电流密度(33.1 mA·cm⁻²),显著优于Ni/p⁺n-Si光阳极。工作证明了Fe在Ni层的掺杂会在Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}/p⁺n-Si界面处产生较大的能带弯曲,促进界面电荷分离。此外,Co的加入会产生丰富的Ni³⁺和氧空位(O_v),作为活性位点可以加速OER动力学过程,协同促进PEC过程中的水氧化的活性。令人鼓舞的是,通过将Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}/p⁺n-Si光阳极连接到廉价的硅太阳能电池上,所制备的集成光伏/PEC(PV/PEC)器件实现了无偏压下高达12.0%的太阳能制氢能量转换效率。这项工作提供了一种简单的方法来设计高效、稳定的n-Si基光阳极,并对其构效关系有了深刻的理解;这种方法制备的材料在集成低成本PV/PEC器件用于无辅助太阳能驱动水分解方面具有巨大的潜力。

©2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

光电化学(photoelectrochemical, PEC)分解水是将太阳能转化为可储存的氢燃料的有前景的技术之一[1–2]。在水分解过程中,与光阴极的析氢反应(HER)相比,发生在光阳极上的析氧反应(OER)的四电子转移过程需要更高的能量,被认为是水分解的限速步骤。因此,开发稳定、高效的PEC水氧化光阳极是迫切需要的,也是实现太阳能水分解实际应用的关键挑战[3–4]。

在各种半导体中,n型硅(n-Si)被认为是一种潜在的太阳能水分解光阳极材料,其较窄的带隙(1.12 eV, 1 eV=1.60219×10⁻¹⁹ J)可以与太阳光谱良好匹配,使得n-Si光阳极具有较高的水氧化理论光电流密度(43.7 mA·cm⁻²) [4–5]。然而,n-Si在水溶液中很容易被腐蚀或钝化,其表面态费米能级钉扎效应导致n-Si/电解质界面的OER动力学缓慢,从而造成水氧化过电位较大。因此,为了获得较高的太阳能PEC分解水制氢能量转化效率,表面沉积保护层对于保护n-Si基光阳极免受腐蚀和钝化是必不可少的[6–22]。这些保护层可同时促进保护层/n-Si界面上的电荷

* Corresponding author.

E-mail address: shshen_xjtu@mail.xjtu.edu.cn (S. Shen).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 25(6): 128–137

引用本文: Lingyun He, Xin Hong, Yiqing Wang, Zhonghang Xing, Jiafeng Geng, Penghui Guo, Jinzhan Su, Shaohua Shen. Achieving 12.0% Solar-to-Hydrogen Efficiency with a Trimetallic-Layer-Protected and Catalyzed Silicon Photoanode Coupled with an Inexpensive Silicon Solar Cell. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.023>

分离，并作为电催化剂加速光阳极/电解质界面的水氧化动力学过程[10–16]。在先前的报道中，铱（Ir）和钌（Ru）氧化物作为典型的水氧化电催化剂，能够显著降低OER所需的过电位[23–24]；然而，在较高的阳极偏压（1.3 V vs RHE）下，它们很容易转化为 IrO_3 和 RuO_4 而溶解，失去作为保护层的效果[6,25]。此外，它们的高成本和稀缺性限制了它们在水分解中的大规模应用。

为了取代贵金属催化剂，化学稳定且储量丰富的过渡金属氧化物（如 TiO_2 、 NiO_x 、 Fe_2O_3 等）被用来涂覆在n-Si光阳极表面上用于PEC水氧化[8–9,11,16]。此外，具有高活性物种的多金属氧化物也显示出了优异的OER性能[17–18]。例如，铁（Fe）处理的 $\text{NiO}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极表现出明显改善的PEC性能，特别是与 $\text{NiO}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 相比，Fe的掺入增强了 $\text{NiO}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的PEC稳定性[17]。然而，相对于这些具有固定带隙和相对高电阻的金属氧化物，具有良好导电性的金属合金更有利于载流子迁移，从而提高n-Si光阳极的PEC水分解性能[19–22]。例如，覆盖有1 nm NiFe双金属层的n-Si光阳极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH电解液和AM 1.5G模拟太阳光照下具有较低的起始电位（1.06 V vs RHE）及较高的光电流密度（在1.23 V vs RHE时光电流密度达 $25.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）[21]。但是，其稳定性不理想，饱和光电流密度在24 h内从 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 大幅下降到 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，这与NiFe金属薄层的表面腐蚀有关。虽然通过增加NiFe层厚度到2 nm可以稳定n-Si/NiFe光阳极，但厚度增加导致电阻增加，在1.23 V vs RHE处的光电流密度大大降低，仅为 $6.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此，获得一种既能有效催化OER又能在碱性溶液中稳定n-Si光阳极的金属合金镀层仍然是一项极具挑战性的工作。这一挑战促使研究人员进一步调节金属镀层的化学成分和形貌/电子结构，以协同提高n-Si基光阳极PEC水氧化的稳定性和活性。

在本工作中，通过欠电位沉积（UPD）将NiFeCo三元金属保护层涂覆在 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底上。所得的NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在模拟太阳光照下具有高效稳定的PEC OER性能。通过优化UPD次数和Ni:Fe:Co的投料摩尔比， $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在1.23 V vs RHE时光电流密度（ J_{ph} ）达 $33.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，且起始电位仅为0.938 V vs RHE。

详细表征和理论计算结果表明，其优异的PEC性能归功于NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 界面能带结构和NiFeCo保护层电子结构的协同调控作用：

（1）具有优异导电性的NiFeCo三元金属层有利于载流子转移；而原位形成的金属氧化物层作为优良的OER催化剂，有效促进催化水氧化反应。

（2）Fe的引入调节了界面能带结构，导致能带大幅

度弯曲，促进NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 界面处的电荷分离。

（3）钴（Co）的掺入调节了NiFeCo三元金属层的电子结构，产生丰富的活性位点，从而加速了OER动力学过程。

此外，通过将NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极（ 0.51 cm^2 ）与廉价的硅（Si）太阳能电池（ 1 cm^2 ）耦合构建了低成本光伏/PEC（PV/PEC）器件，用于无辅助太阳能驱动水分解。在模拟太阳光照下连续工作20 h，获得了14.8 mA的工作光电流和12.0%的稳定太阳能制氢效率。

2. 结果与讨论

在 $\text{NiSO}_4/\text{FeSO}_4/\text{CoSO}_4$ 混合溶液中，通过欠电位沉积（UPD）将三元金属NiFeCo保护层涂覆至 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 表面（附录A中的图S1）。通过调整前驱体溶液中的UPD时间（750 s、1000 s和1250 s）和Ni:Fe:Co投料摩尔比（从2:4:4到9:0.5:0.5），进而调整NiFeCo层的化学成分，以优化所获得的NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的PEC活性和稳定性。如附录A中的图S2（a）所示，750 s沉积的NiFeCo层很难防止n-Si表面的腐蚀和钝化，在连续循环伏安法（CV）测量中，所制备的NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ （750 s）光阳极的光电流密度快速减小。幸运的是，将UPD时间延长至1000 s时，沉积的NiFeCo层有效地稳定了 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极，实现了高效的PEC水氧化[图S2（b）]，在3600 s的反应过程中没有观察到光电流密度的衰减。当UPD时间进一步延长至1250 s时，得到的NiFeCo/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ （1250 s）光阳极在碱性电解液中也能稳定工作，但其水氧化PEC活性明显降低， V_{on} 发生阳极移位， J_{ph} 明显降低。这些结果表明，UPD沉积1000 s获得的NiFeCo三元金属层足以稳定 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极。

随后，通过调整前驱体溶液中的Ni:Fe:Co摩尔比以调节沉积的NiFeCo保护层的化学组成和电子结构，从而能够有效地催化PEC水氧化反应。如附录A中的图S3所示，当Ni:Fe:Co的摩尔比调整为9:0.5:0.5时，所得到的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极表现出优异的PEC性能，最低 V_{on} 为0.938 V vs RHE，最高 J_{ph} 约为 $(33.10 \pm 0.20) \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。除非特别说明，后续分析和讨论涉及的光阳极都是指 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极。

一般认为，保护层的电子结构和形态结构决定了n-Si基光阳极的稳定性和活性。本文利用X射线光电子能谱（XPS）研究了三元金属层涂覆的 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极（ $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ ）的表面化学状态和电子结构，并与单金属层和双金属层涂覆的光阳极（如 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 和

$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$) 进行比较。如图 1 (a) 所示, 对于 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$, $\text{Ni} 2\text{p}_{3/2}$ 峰拟合后可以得到结合能为 852.4 eV、855.3 eV 和 856.5 eV 的三个峰, 分别归属于 Ni^0 、 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} , 表明在 UPD 过程中, 金属 Ni 层表面原位形成了镍 (Ni) 氢氧化物/氧化物[26–28]。随着 Fe 的引入, Ni^0 XPS 峰在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 中几乎消失, 这意味着金属 Ni^0 在表面转化为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化态。进一步比较可发现, 对于 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$, 在同时掺入 Fe 和 Co 后, Ni^{2+} XPS 峰强度大大降低, Ni^{3+} 的含量从 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 44.84% 增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 47.95%, 再增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 66.22%。 $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比的增加取决于 Fe 和 (或) Co 的掺入, 表明 Fe 和 Co 元素 (尤其是 Co) 的引入在沉积的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层表面产生了丰富的 Ni^{3+} 活性位点[29–31]。图 1 (b) 显示了 O 1s 的 XPS 图谱, 可以拟合成四个峰, 分别归属于金属-氧键 (M–O)、氧空位 (O_v)、羟基的氧 (M–OH) 和吸附的水 (H_2O) [27, 32–35]。很明显, 与 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (529.3 eV) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (529.6 eV) 相比, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (529.8 eV) 的 M–O 峰向更高的结合能移动, 意味着 Fe 和 (或) Co 的引入使得 Ni–O 键发生电荷重排。此外, 随着 Fe 和 Co 的掺入, O_v 峰 (530.7 eV) 的百分比从 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 10.04% 增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 13.50%, 再增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 32.31% [图 1 (b) 中的粉色区域], 这主要是因为 O_v 浓度增加而表面氧配位降低[36–37]。这些 XPS 分析结果表明, Fe 和 Co 在金属 Ni 层中的

掺入调节了电子结构, 从而在 NiFeCo 三元金属层中产生了更多的 Ni^{3+} 和 O_v 。

本工作进一步利用扫描电子显微镜 (SEM) [图 2 (a) ~ (c)] 和透射电子显微镜 (TEM) [附录 A 中的图 S4 和图 2 (d)] 分析了 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的形态结构。以蚀刻的 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底为参考[图 2 (a)], 可以很容易地看到, 在金字塔状 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底上均匀沉积了 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 三元金属层。该层呈现花瓣状组合[图 2 (b)、(c)], 单花瓣厚度为 10~15 nm (图 2)。这种沉积良好且表面结构丰富的分形层被认为可以有效地防止 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底的表面腐蚀, 并为 PEC 水氧化反应提供丰富的活性位点。

元素 mapping 图 (附录 A 中的图 S5) 证实, Ni、Fe 和 Co 元素在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 三元金属保护层中均匀分布。X 射线衍射 (XRD) 图 (附录 A 中的图 S6) 中分别观察到三个明显的衍射峰 ($2\theta = 44.1^\circ$ 、 51.4° 和 75.7°), 它们与三元金属 NiFeCo 合金 (ICDD: 96-900-0089) 的 (111)、(002) 和 (022) 晶面可以良好匹配。TEM 图像显示, 沉积的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层由平均直径约为 5 nm 的纳米颗粒组成[图 2 (d)]。在选区电子衍射 (SAED) 图[图 2 (d)] 中可以识别出 NiFeCo 合金的 (111)、(002) 和 (022) 晶面。高分辨 TEM (HRTEM) 图像进一步显示出明显的晶格条纹, 晶格间距分别为 2.05 Å、1.77 Å 和 1.25 Å [图 2 (e) ~ (g)], 对应 NiFeCo 合金的 (111)、(002) 和 (022) 晶面。元素 mapping 再次证明了 Ni、Fe 和 Co 在

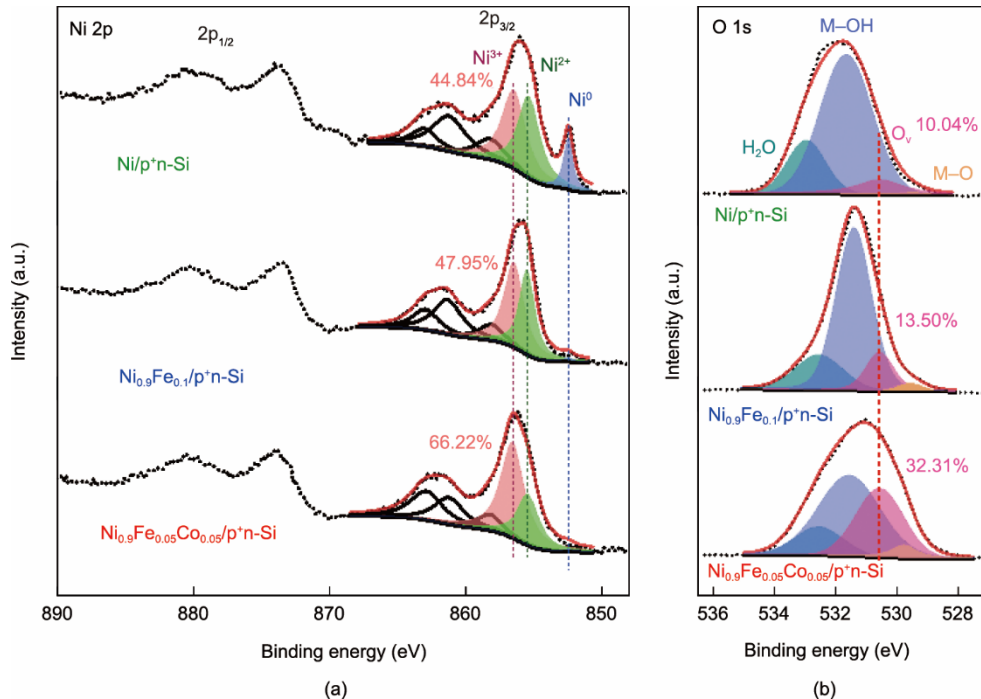


图 1. $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 及 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 XPS 图谱。(a) Ni 2p; (b) O 1s。

$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层中的均匀分布（附录A中的图S7）。另外，还观察到额外的晶格条纹，其晶格间距分别为2.33 Å、3.17 Å、2.09 Å和1.86 Å [图2 (h) ~ (j)]，对应 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (101)、 NiOOH (110)、 NiFe_2O_4 (400)和 NiCo_2O_4 (331)晶面。这些表征结果表明，利用UPD可在 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底成功沉积 NiFeCo 三元金属合金层，其表面原位形成了金属氧化物，与XPS分析结果可以较好地吻合。

本工作采用三电极结构对 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的PEC性能进行了测试（ $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH电解质和AM 1.5 G模拟太阳光照）[图3 (a)]。 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极展现出较差的PEC性能，其起始电位 V_{on} 约为1.06 V vs

RHE， J_{ph} 约为 $(14.9 \pm 0.2)\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。而 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的PEC性能增强，其起始电位 V_{on} 约为1.0 V vs RHE， J_{ph} 约为 $(25.2 \pm 0.2)\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时引入Fe和Co后， $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极表现出优异的PEC性能，起始电位 V_{on} 进一步减小到0.938 V vs RHE， J_{ph} 增加到 $(33.1 \pm 0.2)\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

光电压作为一个重要的衡量标准，其定义为光照下 n-Si 基光阳极与黑暗条件下 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基电极达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度时所需的电势之差[38]。因此，在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极产生的光电压达527 mV，可用于驱动水的氧化反应。值得注意的是，无光条件下的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 电极表现出了一个极好的OER电催化活性，只需要

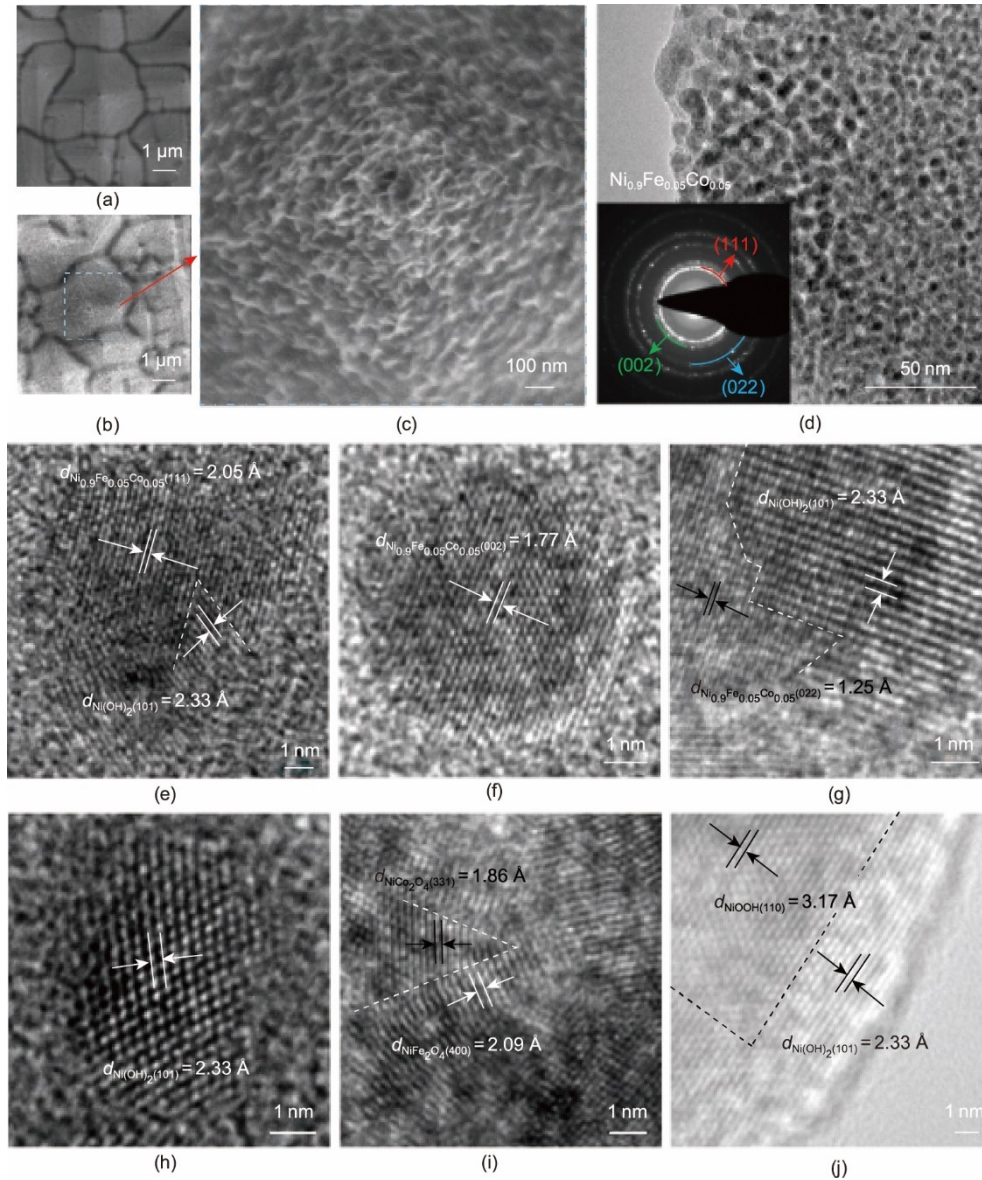


图2. 沉积在 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极上的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 保护层的SEM和TEM图像。(a) $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底的SEM图像；(b)、(c)涂覆在 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底上的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 保护层的SEM图像；(d) $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底上 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 保护层的TEM图像[插图，选区电子衍射 (SAED) 图]；(e) ~ (j)涂覆在 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底上的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 保护层的高分辨TEM (HRTEM) 图像。

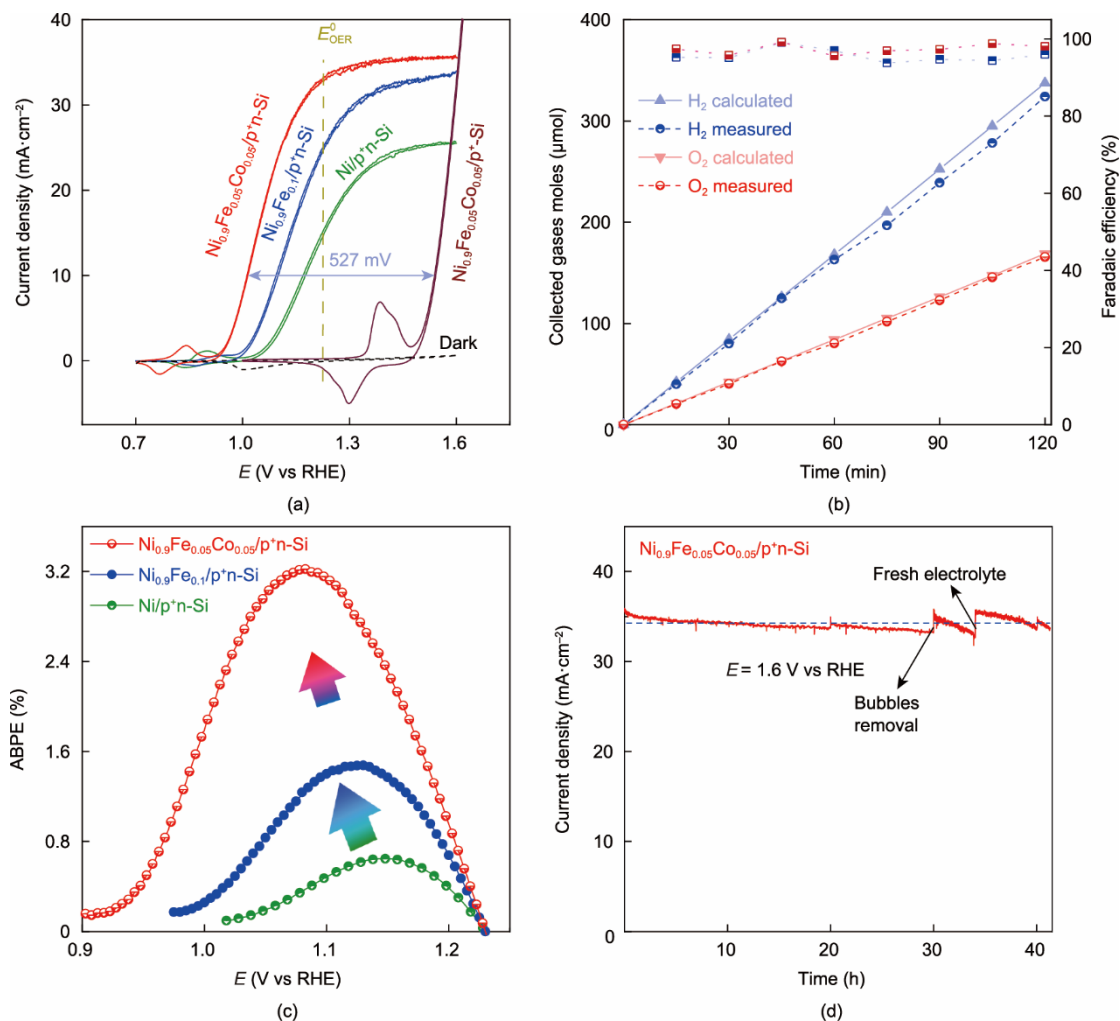


图3. 所得光阳极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 PEC 性能。(a) 所得光阳极在模拟太阳光照和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 电极在黑暗条件下的 CV 曲线 (E_{OER}^0 为水氧化的理论电位)。(b) $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极产生的 H_2 和 O_2 气体量以及法拉第效率[实线: 计算的 H_2 (浅蓝色三角形) 和 O_2 (粉红色三角形) 量; 虚线: 测量的 H_2 (蓝色半圆) 和 O_2 (红色半圆) 量; 计算的 H_2 (蓝色半方形) 和 O_2 (红色半方形) 产物的法拉第效率]。法拉第效率是测量气体量与计算气体量之比。(c) 所得光阳极的外加偏压光电转换效率 (ABPE)。(d) $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在模拟太阳光照下的稳定性测试。

1.54 V vs RHE 的外加偏压即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 其性能优于作为基准的 IrO_2/C 及 NiFe/GC (玻碳电极) 电极[39–40], 证实了 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层作为理想的 OER 催化剂可以有效地加速水氧化反应。

接着, 为得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极 (0.25 cm^2) 的外加偏压光电转化效率 (ABPE), 计算产氢及析氧反应的法拉第效率是非常有必要的。通过消耗的电荷量根据库仑定律可得分解水反应理论生成的氧气 (O_2) 和氢气 (H_2) 分别为 $84.37 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $168.73 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。而通过气相色谱测得反应中实际生成的 O_2 (g) 和 H_2 (g) 分别为 $82.75 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $162.04 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 两者的摩尔比大致为 2 : 1 [图 3 (b) 和附录 A 中的表 S1]。经计算可得其析氧和析氢反应的法拉第效率约为 98% 和 96%。于是, 如图 3 (c) 所示, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极 (0.25 cm^2) 在 1.08 V vs RHE 处可获得最大的 ABPE, 其值为 3.20%, 数倍于 Ni/

$\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极 (0.25 cm^2 , 在约 1.15 V vs RHE 处最大 ABPE: 0.65%, 4.9 倍) 与 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极 (0.25 cm^2 , 在约 1.13 V vs RHE 处最大 ABPE: 1.47%, 2.2 倍), 说明 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 三元金属层可以有效地催化水氧化反应, 使得 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极具有一个比绝大部分 n-Si 基光阳极更优异的光解水性能 (附录 A 中的表 S2)。

此外, 对于光阳极来说, 光电化学反应的稳定性是一个衡量 PEC 性能的重要指标。如图 3 (d) 所示, 在 1.60 V vs RHE 的外加偏压下, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在 41 h 持续反应中保持约 $(34.1 \pm 1.5) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光电流密度, 表现出极好的 PEC 稳定性。在长时间的测试过程中, 通过去除光阳极表面的气泡或者更换新鲜的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解液, 可以使衰减的光电流密度得到恢复。值得注意的是, 在大气环境中放置 6 个月后, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极仍具有出色的 PEC 性能

(附录 A 中的图 S8)。以上光电化学测试结果表明, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 三元金属层可抑制 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在碱性电解质溶液的腐蚀, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极可稳定的进行 PEC 分解水反应。

在后续工作中, 系统地研究了这些 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基光阳极的界面特性, 以揭示 PEC 性能改善的潜在机制。图 4 (a) 给出了无光照条件下 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 Mott-Schottky (M-S) 图。众所周知, 在 M-S 图中, 曲线的切线与 x 轴相交的点被视为半导体材料的平带电位 (E_b) [41–42]。值得注意的是, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (0.06 V vs RHE) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (0.07 V vs RHE) 光阳极具有接近的平带电位, 而比 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (0.18 V vs RHE) 光阳极更负。进一步, 从 XPS 价带 (VB) 谱 (附录 A 中的图 S9) 可以看出, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 与 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 的 VB 带边位置接近, 远高于 Ni 的 VB 带边位置。这些结果表明, 相对于 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 界面, Fe 的掺入在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 界面处产生了更大的能带弯曲, 由此获得的更大的驱动力加速了界面电荷转移。

为了明确金属保护层/电解质界面上的电化学活性位点的分布, 使用由 CV 曲线计算得到的双层电容 (C_{DL}) [43] 来确定不同电极的电化学活性表面积 (ECSAs) [44–45]。 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 和 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 C_{DL} 分别为 $4.35 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.59 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.11 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$; 由此计算出 ECSA 从 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 27.75 增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 39.75, 然后急剧增加到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 108.75 [附录 A 中的图 S10 和图 4 (b)]。这些比较结果再次表明, 引入 Fe 和 Co, 特别是 Co, 使大量的催化活性位点暴露在表面, 有效驱动水氧化反应, 与之前 XPS 分析结果一致。

通过测试 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 及 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解质溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 以研究界面电化学性质。根据拟合的 Nyquist 曲线 [图 4 (c) 和附录 A 中的表 S3] [46] 可以发现: $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的串联界面电阻 (R_{SC1}) 为 12Ω ; 引入 Fe 元素后, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 的 R_{SC1} 减少至 6.7Ω ; 而进一步引入 Co 元素, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 R_{SC1} (6.8Ω) 没有出现变化。这些结果 [图 4 (a) 和图 S9] 意味着引入的 Fe 元素有助于减少金属层/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 与金属层/原位生成的金属氢氧化物的串联界面电阻, 促进光生空穴从 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 基底转移到原位生成的金属氢氧化物。另外, 光电极/电解质界面电阻 (R_{SC2}) 也出现了明显地变化: $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 R_{SC} 高达 1592Ω ; 在引入 Fe 元素后, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 R_{SC2}

迅速减小到 91Ω ; 进一步引入 Co 元素, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 R_{SC2} 进一步减小到 11.6Ω 。这表明在 Fe/Co 的协同作用下, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极/电解质界面传输电阻迅速地减小, 意味着 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在光阳极/电解质界面处具有最好的电荷迁移能力。因此, 光生空穴能够快速通过 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极/电解质界面, 进而参与 PEC 水分解 OER 反应。

为更加深入地了解 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在 PEC 分解水反应中的光生载流子在光阳极内部的分离过程及在光阳极/电解质界面的迁移过程, 本工作测试了 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 及 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极在 OER 反应中光生载流子的分离效率和注入效率 [其中, 三乙醇胺 (TEOA) 被加入到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解液中作为空穴捕获剂] [附录 A 中的图 S11 和图 4 (d)] [47–48]。 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 及 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极分别在 NaOH 与 NaOH/TEOA 电解液中进行线性扫描测试, 进而计算得到光生载流子的分离效率和注入效率。图 4 (d) 为 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 及 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的载流子分离效率 (虚线) 和注入效率 (实线+球状点)。以 1.23 V vs RHE 处的分离效率为例, $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的分离效率比较低, 仅有 35.5%, 说明有大量的光生载流子在 $\text{Ni}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极内发生复合; 而引入 Fe 元素后, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的分离效率迅速地增加到 72.2%, 意味着 Fe 的加入有效地抑制了光阳极内光生载流子的复合; 随着 Fe/Co 元素的同时引入, 光阳极分离效率增加到 77.8%, 说明 Fe/Co 的协同作用可以进一步抑制光阳极内光生载流子的复合, 从而促进光生载流子的分离。

由上述电子结构和电化学分析可知, 在 Ni 金属层中引入 Fe 和 Co, 不仅调节了金属层/ $\text{p}^+\text{n-Si}$ 界面处的能带弯曲, 促进了界面电荷分离, 而且产生了丰富的电催化活性位点, 加速了水氧化反应动力学过程, 从而使得 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极具有优异的 PEC 性能。为了进一步研究 Fe 和 Co 的引入对光阳极/电解质界面水氧化反应热力学的影响, 进行了分子动力学 (MD) 模拟 (附录 A 中的图 S12) 和第一性原理密度泛函理论 (DFT) 计算。通过 MD 模拟再现了水与催化剂表面相互作用的结构模型, 并以此为模型, 采用 DFT 计算了水在 Ni、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层上四电子水氧化反应途径 [附录 A 中的表 S4 和图 5 (a) ~ (c)]。图 5 (d) 给出了水氧化反应的自由能图和限速步骤 [39]。

对于 Ni 层, 水氧化反应热力学速率决定步骤 (RDS) 为第三步, 即 $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH}$ [图 5 (a)], 必须克服 $\Delta G_3 = 2.22 \text{ eV}$ 的自由能垒。OER 过程的相应过电位 (η) 确定为

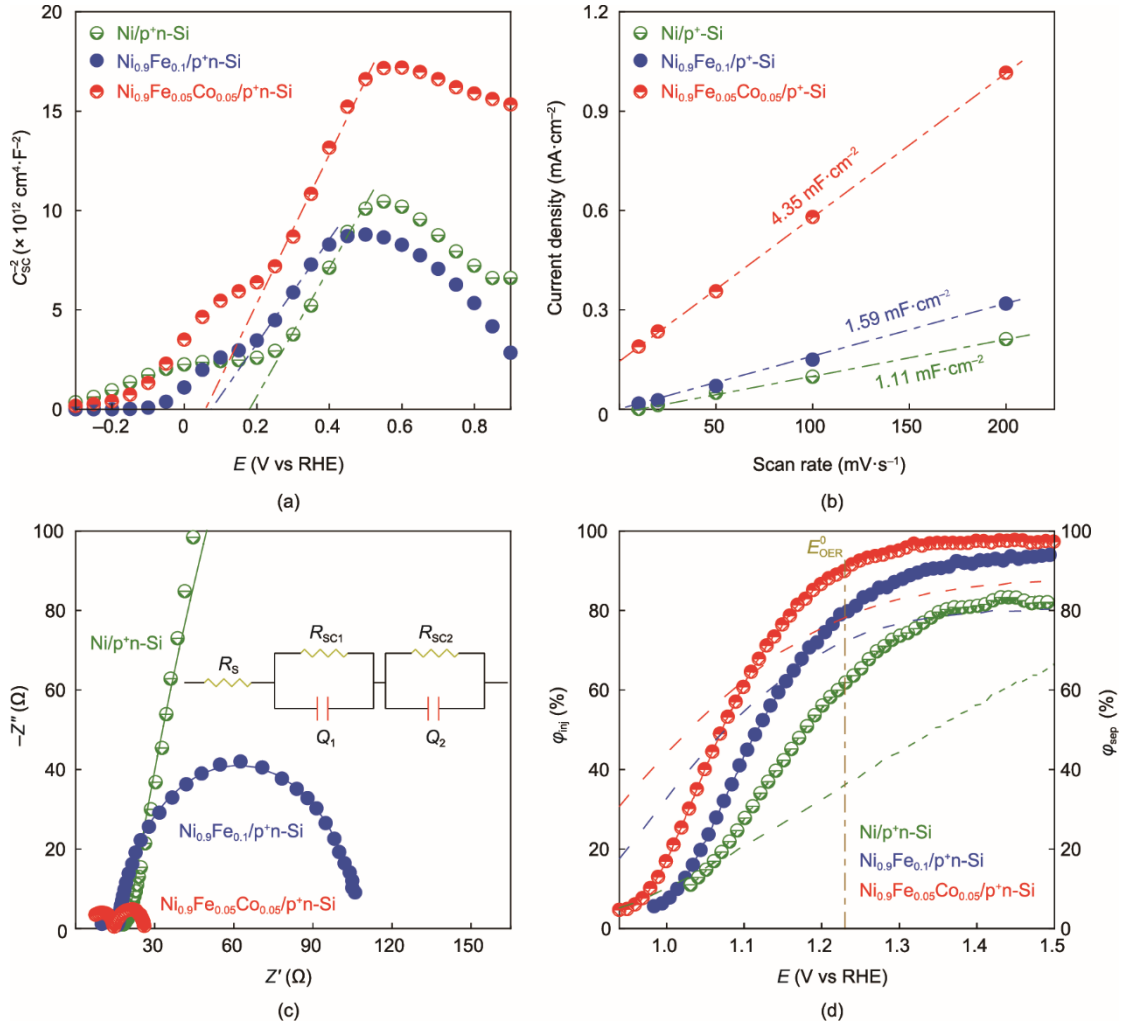


图4. (a) 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解质中 Ni/p+n-Si (绿色)、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (蓝色) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (红色) 光阳极的 Mott-Schottky (M-S) 图 (深色) (C_{sc} 为空间电荷层的电容)。 (b) 在 1.1 V vs RHE 下, Ni/p+n-Si (绿色)、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (蓝色) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (红色) 电极的电容电流与 CV 扫描速率的关系。 (c) 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 1.0 V vs RHE 下, 模拟太阳光照下 Ni/p+n-Si (绿色)、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (蓝色) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (红色) 光阳极的 Nyquist 图。插图: 等效电路模型。 R_s : 外部电路的电阻, 包括电解质、电路导线、光阳极与导线之间的接触电阻; $R_{\text{sc}1}$: 金属层/p+n-Si 界面处电荷转移电阻; $R_{\text{sc}2}$: 金属层/电解质界面处的电荷转移电阻; Q_1 和 Q_2 : 恒相元件。 (d) 模拟太阳光照下的 Ni/p+n-Si (绿色)、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (蓝色) 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ (红色) 光阳极的光生载流子注入效率 (实线和实心球) 和分离效率 (虚线)。

0.99 V。随着 Fe 的引入, $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH}$ 仍然是 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 层的 RDS [图 5 (b)], 而 ΔG_3 显著降低到 2.01 eV, OER 所需的 η 大幅降低到 0.78 V。值得注意的是, 随着 Fe 和 Co 的加入, ΔG_3 进一步降低到 1.43 eV, 而第四步 (即 $*\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2$) 作为水氧化反应的 RDS [图 5 (c)]。由第四步 $\Delta G_4 = 1.81 \text{ eV}$ 计算出 η 减小至 0.58 V。另外, 差分电荷密度计算结果显示, 与 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ (等表面计算值为 $0.071 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) 相比, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ (等表面计算值为 $0.068 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) 与表面原子之间的电子云重叠明显减弱 [图 5 (e)、(f)], 表明 Ni 与 O 之间的相互作用更弱 [49]。因此, 在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 表面发生的第三步所需的能量减少, 使得水氧化反应的 RDS 从 $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH}$ 切换到 $*\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2$ 。与之前的实验结果一致, 这些理论计算也揭示了 Fe 和 Co 的引入对电子结构

的热力学调制有利于 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 三元金属层表面的水氧化反应。

如图 6 (a) 所示, 在模拟太阳光照下, $\text{p}^+\text{n-Si}$ 产生空穴和电子, 而在 UPD 沉积的金属层表面原位形成的金属氧化物是水氧化的有效电催化剂。Fe 的引入增加了金属层/p+n-Si 界面处的能带弯曲, 为 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 提供了较大的光压 (527 mV), 加速了界面电荷分离。Fe 和 Co 的加入调控了三元金属层的电子结构, 在 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 层中引入了丰富的 Ni^{3+} 和 O_v , 作为电化学活性位点加速了水氧化动力学过程。因此, UPD 沉积的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ 保护层可有效催化且稳定 $\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极, 以获得优异的 PEC 水分解性能。

在获得高性能 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的基础上,

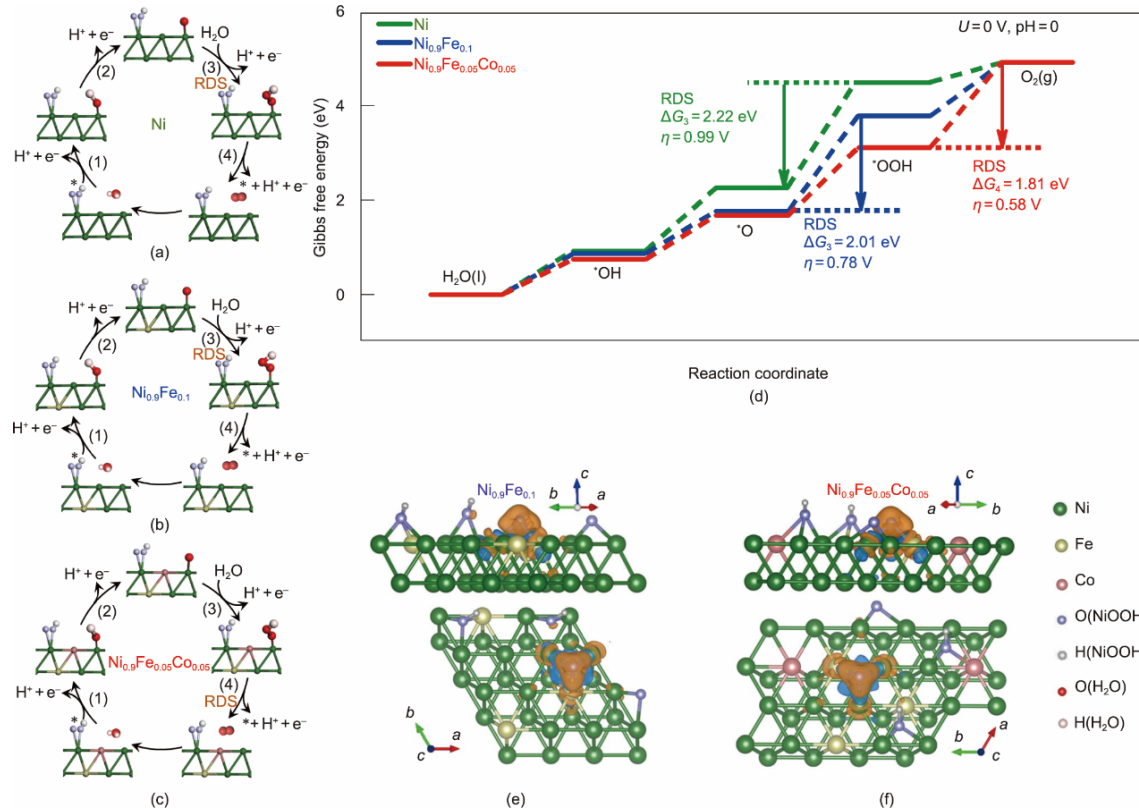


图5. Ni (a)、Ni_{0.9}Fe_{0.1} (b)、Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05} (c) 层与*、*O、*OH和*OOH (其中,*代表活性位点,*O、*OH和*OOH代表吸附中间体) 水氧化的反应途径。(d) 沉积Ni层、Ni_{0.9}Fe_{0.1}层和Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}层的吉布斯自由能图 ($U=0\text{ V}$, $\text{pH}=0$, U 为施加电极电位vs标准氢电极)。Ni_{0.9}Fe_{0.1} (e) 和 Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05} (f) 的差分电荷密度的侧视和顶视图。青色和橙色区域分别代表电子积累和耗尽。RDS: 决速步骤。

将其与廉价的硅太阳能电池 (Si PV) 耦合来构建 PV/PEC 器件, 用于无辅助太阳能驱动的水分解反应[图 6 (b)]。在以 Pt 为阴极的双电极系统中, Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}/p⁺n-Si 光阳极的电压 V_{on} 为 0.982 V vs RHE, 在 1.23 V vs RHE 下光电流密度约为 18.2 mA·cm⁻² (附录 A 中的图 S13)。为了优化 PV/PEC 器件, 本工作将不同串联 (SC) 的 Si PV (附录 A 中的图 S14) 与 Ni_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}/p⁺n-Si 光阳极和 Pt 阴极组合。测试结果表明, 在 1.19 V vs RHE 偏压下, 电流-电压 (J - V) 曲线的交点可获得 14.8 mA 的电流, 高于 Si PV 与商用 RuIr/Ti 电极 (3 cm×4 cm; 详细信息见附录 A 中的图 S15) 串联时获得的电流 (1.54 V vs RHE 时为 6.8 mA, 详细信息见附录 A 中的图 S16)。3-SC PV 开路电压 (V_{oc}) 约为 1.71 V, 光电转换效率约为 20%, 制成 PV/PEC 器件 (PV: 1 cm²; PEC: 0.51 cm²) 可产生高达 14.8 mA 的电流, STH 效率约为 12.0% [图 6 (c)], 几乎优于文献报道的所有硅基 PV/PEC 器件 (附录 A 中的表 S5)。此外, PV/PEC 器件表现出相当好的稳定性, 在无偏压下太阳能水分解连续运行 20 h 后, 光电流和 STH 分别保持在 (15.0 ± 0.2) mA 和 12.0% 左右[图 6 (d)]。

为了实现未来太阳能水分解应用, 需要制备大面积的

光阳极来集成 PV/PEC 器件。此外, 考虑到不同时间太阳的光照强度不同, PV/PEC 器件在不同光照强度下的水分解性能也需要进行评估。需要注意的是, 在高强度光照下或大面积光阳极使用时, 水分解产生的大量气泡会覆盖光阳极表面, 从而阻碍水氧化反应。为了优化 PV/PEC 器件的结构和运行, 以获得优异的太阳能水分解性能, 必须认真考虑微/纳米结构光电极上气泡的产生和生长过程。

3. 结论

综上所述, 通过 UPD 在 p⁺n-Si 基底上成功沉积 NiFeCo 三元金属保护层, 以稳定和催化 PEC 水分解反应。与单金属 (Ni) 或双金属 (NiFe) 涂覆的 p⁺n-Si 光阳极相比, 优化后的 NiFeCo/p⁺n-Si 光阳极在模拟太阳光照下的 PEC 性能大幅提高, 起始电位约为 0.938 V vs RHE, 在 1.23 V vs RHE 时光电流密度约为 33.1 mA·cm⁻², ABPE 高达 3.2%。结果表明, Fe 的引入主要调控 NiFeCo/p⁺n-Si 界面处的能带结构, 产生较大的能带弯曲, 促进界面电荷分离; Co 的引入调节 NiFeCo 层表面的电子结构, 提供丰富的催化活性位点, 加速水氧化动力学过程。由此, Fe 和

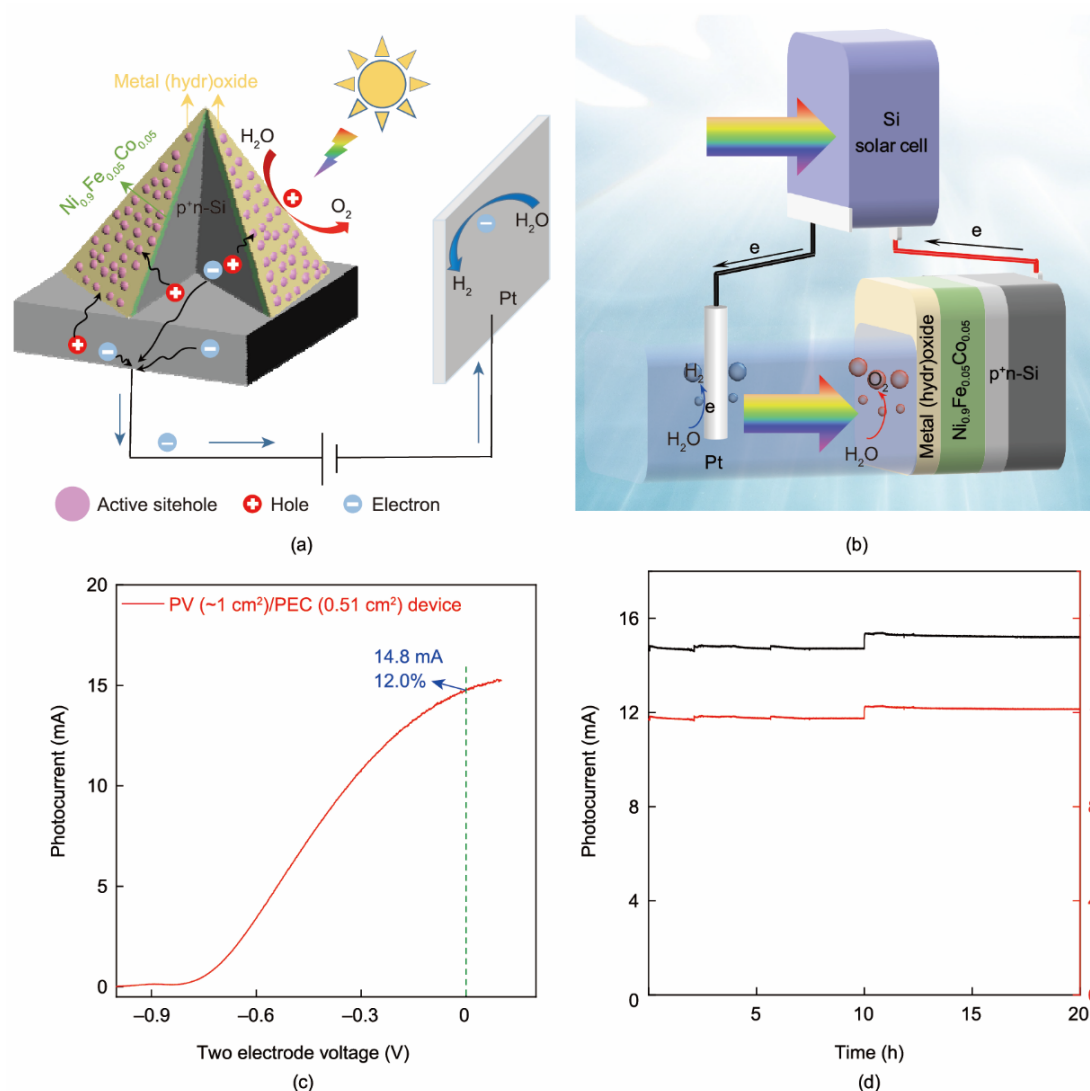


图 6. (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极的 PEC 水分解示意图；(b) PV/PEC 器件工作原理图 (PV: 硅太阳能电池；PEC: $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}/\text{p}^+\text{n-Si}$ 光阳极)；(c) 模拟太阳光照下 PV/PEC 器件的线性扫描伏安曲线和 STH (PV/PEC 器件工作电流为 14.8 mA)；(d) 长时间运行过程中 PV/PEC 器件的光电流 (黑线) 和相应的 STH (红线)。

Co 的引入协同增强 NiFeCo/p+n-Si 光阳极的 PEC 性能。此外，构建了 PV/PEC 器件 (PV: 硅太阳能电池；PEC: 优化的 NiFeCo/p+n-Si 光阳极)，在无辅助太阳能驱动的水分解中实现了 12.0% 的 STH 效率。本工作不仅为高效硅基光阳极的设计提供构效关系的深刻理解，而且发展了一种基于廉价硅太阳能电池驱动的光伏/PEC 水分解器件的构建方法。

致谢

本工作得到国家自然科学基金“能源有序转化”基础科学中心项目 (51888103) 的支持。沈少华感谢国家自然科学基金 (52225606)、中央高校基本科研业务费、陕西

省高校青年创新团队的资助。

Authors' contributions

Lingyun He and Zhonghang Xing carried out the photoanode synthesis, characterizations, and photoelectrochemical measurements. Lingyun He, Jiafeng Geng, and Jinzhan Su fabricated the PV/PEC device and conducted relative performance tests. Lingyun He and Shaohua Shen wrote the paper. Xin Hong and Yiqing Wang conducted the DFT calculations. Penghui Guo helped with the XPS measurements and analysis. Shaohua Shen conceived the idea and supervised the project. All the authors discussed the results and commented on the manuscript.

Compliance with ethics guidelines

Lingyun He, Xin Hong, Yiqing Wang, Zhonghang Xing, Jiafeng Geng, Penghui Guo, Jinzhan Su, and Shaohua Shen declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.023>.

References

- [1] Lewis NS, Nocera DG. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(43):15729–35. Corrected in: *Proc Natl Acad Sci USA* 2007;104(50):20142.
- [2] Vijselaar W, Kunturu PP, Moehl T, Tilley SD, Huskens J. Tandem cuprous oxide/ silicon microwire hydrogen-evolving photocathode with photovoltage exceeding 1.3 V. *ACS Energy Lett* 2019;4(9):2287–94.
- [3] Sun K, Shen S, Liang Y, Burrows PE, Mao SS, Wang D. Enabling silicon for solarfuel production. *Chem Rev* 2014;114(17):8662–719.
- [4] Chu S, Vanka S, Wang Y, Gim J, Wang Y, Ra YH, et al. Solar water oxidation by an InGaN nanowire photoanode with a bandgap of 1.7 eV. *ACS Energy Lett* 2018;3(2):307–14.
- [5] Shaner MR, Hu S, Sun K, Lewis NS. Stabilization of Si microwire arrays for solar-driven H₂O oxidation to O₂(g) in 1.0 M KOH(aq) using conformal coatings of amorphous TiO₂. *Energy Environ Sci* 2015;8(1):203–7.
- [6] Mei B, Seger B, Pedersen T, Malizia M, Hansen O, Chorkendorff I, et al. Protection of p+n-Si photoanodes by sputter-deposited Ir/IrO_x thin films. *J Phys Chem Lett* 2014;5(11):1948–52.
- [7] Scheuermann AG, Lawrence JP, Kemp KW, Ito T, Walsh A, Chidsey CED, et al. Design principles for maximizing photovoltage in metal-oxide-protected water-splitting photoanodes. *Nat Mater* 2016;15(1):99–105.
- [8] Hu S, Shaner MR, Beardslee JA, Lichterman M, Brunschwig BS, Lewis NS. Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science* 2014;344(6187):1005–9.
- [9] Yu Y, Sun C, Yin X, Li J, Cao S, Zhang C, et al. Metastable intermediates in amorphous titanium oxide: a hidden role leading to ultra-stable photoanode protection. *Nano Lett* 2018;18(8):5335–42.
- [10] Kenney MJ, Gong M, Li Y, Wu JZ, Feng J, Lanza M, et al. High-performance silicon photoanodes passivated with ultrathin nickel films for water oxidation. *Science* 2013;342(6160):836–40.
- [11] Sun K, McDowell MT, Nielander AC, Hu S, Shaner MR, Yang F, et al. Stable solar-driven water oxidation to O₂(g) by Ni-oxide-coated silicon photoanodes. *J Phys Chem Lett* 2015;6(4):592–8.
- [12] Thalluri SM, Bai L, Lv C, Huang Z, Hu X, Liu L. Strategies for semiconductor/ electrocatalyst coupling toward solar-driven water splitting. *Adv Sci* 2020;7(6):1902102.
- [13] Hill JC, Landers AT, Switzer JA. An electrodeposited inhomogeneous metal–insulator – semiconductor junction for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Nat Mater* 2015;14(11):1150–5.
- [14] Zhou X, Liu R, Sun K, Friedrich D, McDowell MT, Yang F, et al. Interface engineering of the photoelectrochemical performance of Ni-oxide-coated n-Si photoanodes by atomic-layer deposition of ultrathin films of cobalt oxide. *Energy Environ Sci* 2015;8(9):2644–9.
- [15] Oh S, Jung S, Lee YH, Song JT, Kim TH, Nandi DK, et al. Hole-selective CoO_x/SiO_x/ Si heterojunctions for photoelectrochemical water splitting. *ACS Catal* 2018;8(10):9755–64.
- [16] Chen L, Wu S, Ma D, Shang A, Li X. Optoelectronic modeling of the Si/a-Fe₂O₃ heterojunction photoanode. *Nano Energy* 2018;43(10):177–83.
- [17] Mei B, Permyakova AA, Frydendal R, Bae D, Pedersen T, Malacrida P, et al. Iron-treated NiO as a highly transparent p-type protection layer for efficient Si-based photoanodes. *J Phys Chem Lett* 2014;5(20):3456–61.
- [18] Cai Q, Hong W, Jian C, Liu W. Ultrafast hot ion-exchange triggered electrocatalyst modification and interface engineering on silicon photoanodes. *Nano Energy* 2020;70:104485.
- [19] Yu X, Yang P, Chen S, Zhang M, Shi G. NiFe alloy protected silicon photoanode for efficient water splitting. *Adv Energy Mater* 2017;7(6):1601805.
- [20] Cai Q, Hong W, Jian C, Li J, Liu W. Insulator layer engineering toward stable Si photoanode for efficient water oxidation. *ACS Catal* 2018;8(10):9238–44.
- [21] Li C, Huang M, Zhong Y, Zhang L, Xiao Y, Zhu H. Highly efficient NiFe nanoparticle decorated Si photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Chem Mater* 2019;31(1):171–8.
- [22] Chen J, Xu G, Wang C, Zhu K, Wang H, Yan S, et al. High-performance and stable silicon photoanode modified by crystalline Ni@amorphous Co core–shell nanoparticles. *ChemCatChem* 2018;10(21):5025–31.
- [23] Lee Y, Suntivich J, May KJ, Perry EE, Shao-Horn Y. Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *J Phys Chem Lett* 2012;3(3):399–404.
- [24] Stoerzinger KA, Qiao L, Bieganski MD, Shao-Horn Y. Orientation-dependent oxygen evolution activities of rutile IrO₂ and RuO₂. *J Phys Chem Lett* 2014;5(10):1636–41.
- [25] Kim TJ, Park SA, Chang S, Chun HH, Kim YT. Effect of a surface area and a band oxidation state on the activity and stability of RuO_x electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Bull Korean Chem Soc* 2015;36(7):1874–7.
- [26] Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci* 2011;257(7):2717–30.
- [27] Biesinger MC, Payne BP, Lau LWM, Gerson A, Smart RSC. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf Interface Anal* 2009;41(4):324–32.
- [28] Kim KS, Winograd N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel–oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surf Sci* 1974;43(2):625–43.
- [29] Guo B, Batool A, Xie G, Boddula R, Tian L, Jan SU, et al. Facile integration between Si and catalyst for high-performance photoanodes by a multifunctional bridging layer. *Nano Lett* 2018;18(2):1516–21.
- [30] Oh K, Mériaud C, Lassalle-Kaiser B, Dorcet V, Fabre B, Ababou-Girard S, et al. Elucidating the performance and unexpected stability of partially coated water-splitting silicon photoanodes. *Energy Environ Sci* 2018;11(9):2590–9.
- [31] Cai Q, Hong W, Jian C, Liu W. A high-performance silicon photoanode enabled by oxygen vacancy modulation on NiOOH electrocatalyst for water oxidation. *Nanoscale* 2020;12(14):7550–6.
- [32] Peng Z, Jia DS, Al-Enizi AM, Elzatahy AA, Zheng GF. From water oxidation to reduction: homologous Ni–Co based nanowires as complementary water splitting electrocatalysts. *Adv Energy Mater* 2015;5(9):1402031.
- [33] Chen JZ, Xu JL, Zhou S, Zhao N, Wong CP. Amorphous nanostructured FeOOH and Co–Ni double hydroxides for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *Nano Energy* 2016;21:145–53.
- [34] Dong G, Fang M, Zhang J, Wei RJ, Shu L, Liang XG, et al. In situ formation of highly active Ni–Fe based oxygen-evolving electrocatalysts via simple reactive dip-coating. *J Mater Chem A* 2017;5(22):11009–15.
- [35] Yang J, Liu H, Martens WN, Frost RL. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *J Phys Chem C* 2010;114(1):111–9.
- [36] Jiménez VM, Fernández A, Espinós JP, González-Elipe AR. The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide. *J Electron Spectrosc* 1995;71(1):61–71.
- [37] Bao J, Zhang X, Fan B, Zhang J, Zhou M, Yang W, et al. Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015;54(25):7399–404.
- [38] Yang J, Cooper JK, Toma FM, Walczak KA, Favaro M, Beeman JW, et al. A multifunctional biphasic water splitting catalyst tailored for integration with high-performance semiconductor photoanodes. *Nat Mater* 2017;16(3):335–41.
- [39] Asnavandi M, Yin Y, Li Y, Sun C, Zhao C. Promoting oxygen evolution reactions through introduction of oxygen vacancies to benchmark NiFe–OOH catalysts. *ACS Energy Lett* 2018;3(7):1515–20.
- [40] Zhao Y, Nakamura R, Kamiya K, Nakanishi S, Hashimoto K. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. *Nat Commun* 2013;4(1):2390.
- [41] Gurrentz JM, Rose MJ. Non-catalytic benefits of Ni(II) binding to an Si(111)-PNP construct for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction: metal ion induced

- flat band potential modulation. *J Am Chem Soc* 2020;142 (12):5657–67.
- [42] Wang X, Xie J, Li CM. Architecting smart “umbrella” Bi₂S₃/rGO-modified TiO₂ nanorod array structures at the nanoscale for efficient photoelectrocatalysis under visible light. *J Mater Chem A* 2015;3(3):1235–42.
- [43] McCrory CCL, Jung S, Ferrer IM, Chatman SM, Peters JC, Jaramillo TF. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J Am Chem Soc* 2015;137(13):4347–57.
- [44] Li M, Zhao Z, Cheng T, Fortunelli A, Chen CY, Yu R, et al. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science* 2016;354(6318):1414–9.
- [45] Bikkarolla SK, Papakonstantinou P. CuCo₂O₄ nanoparticles on nitrogenated graphene as highly efficient oxygen evolution catalyst. *J Power Sources* 2015; 281:243–51.
- [46] Klahr B, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, Hamann T, Bisquert J. Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states. *J Am Chem Soc* 2012;134(9):4294–302.
- [47] Fu Y, Lu YR, Ren F, Xing Z, Chen J, Guo P, et al. Surface electronic structure reconfiguration of hematite nanorods for efficient photoanodic water oxidation. *Solar RRL* 2020;4(1):1900349.
- [48] Zhang B, Wang Z, Huang B, Zhang X, Qin X, Li H, et al. Anisotropic photoelectrochemical (PEC) performances of ZnO single-crystalline photoanode: effect of internal electrostatic fields on the separation of photogenerated charge carriers during PEC water splitting. *Chem Mater* 2016; 28(18):6613–20.
- [49] Geng W, Liu H, Yao X. Enhanced photocatalytic properties of titania–graphene nanocomposites: a density functional theory study. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15(16):6025–33.