

文章编号: 1001-3555(2023)06-0535-10

硫氧键合 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂实现高效水氧化

张珍珍^{1,2}, 毕迎普^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 光电催化分解水可以将充足的太阳能直接转化存储为绿色清洁的氢能, 然而光阳极表面缓慢的析氧反应动力学严重限制了太阳能到氢能的转化效率. 我们通过一种简单的 S—O 键合策略实现 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂的界面耦合 (S:BiVO₄-FeNi), 其光电催化分解水的光电流达到 6.43 mA·cm⁻² (1.23 V_{RHE}, AM 1.5 G). 进一步研究结果表明: 界面 S—O 键合能够有效实现 BiVO₄ 光阳极光生电荷分离并促进空穴向 FeNi 催化剂表面迁移. 同时, S—O 键合可以进一步调控 FeNi 催化剂表面的电荷分布, 从而有效提高光电化学分解水析氧活性和稳定性. 该工作作为设计构建具有高效、稳定的太阳能光电催化分解水体系提供了一种新的研究策略.

关键词: 太阳能; 析氧; BiVO₄; 界面; 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.003

传统化石燃料 (包括石油、煤炭和天然气等) 的大量使用导致了全球能源和环境危机^[1-3]. 因此, 需要迫切探索开发清洁的可再生能源以替代目前广泛使用的传统化石能源. 氢能具有热值高、燃烧产物清洁无污染等特点, 是一种极具应用前景的绿色能源. 太阳能光电催化分解水制氢技术被认为是实现太阳能到化学能转化和储存的理想技术途径之一^[4-7]. 然而, 由于光阳极表面的水氧化反应涉及多质子-电子转移以及 O—O 键形成等复杂过程, 导致析氧反应动力学极其缓慢, 严重制约了光电催化分解水制氢转化效率. 过去几十年来, 人们一直致力于探索高效半导体光阳极材料, 如钒酸铋 (BiVO₄)、氧化铁 (Fe₂O₃) 和氮化钽 (Ta₃N₅) 等, 从而实现高效的光电催化水氧化反应过程^[8-13]. 其中, BiVO₄ 具有合适的带隙 (2.4 eV) 以及较高的载流子迁移速率等特点得到了广泛关注, 然而目前所报道的 BiVO₄ 光阳极水氧化活性普遍低于其理论值 (7.5 mA·cm⁻², AM 1.5 G, 100 mW·cm⁻²). 因此, 如何设计可行的研究策略以大幅度提高 BiVO₄ 光阳极的表面分解水析氧活性仍是一个巨大的挑战^[14-19].

最近, 研究人员采用离子掺杂、异质结构建、结构调控以及金属修饰等不同的方法提高 BiVO₄ 光阳极的水氧化活性^[20-25]. 然而, 这些方法主要集中于

提高 BiVO₄ 光阳极的载流子迁移率和导电性, 而较差的析氧反应活性仍然没有得到有效提高. 最近, 研究人员在 BiVO₄ 光阳极表面修饰过渡金属氧化物或 (氧) 氢氧化物作为析氧催化剂, 可以提高光电催化分解水析氧活性. 进一步研究表明: 光生空穴可以有效地从 BiVO₄ 光阳极转移到表面析氧催化剂表面, 从而促进表面电荷分离, 大幅度降低析氧反应过电位. 此外, 析氧催化剂可以有效提供析氧催化活性位点, 加速表面水氧化过程^[21, 26-27]. 然而, 大多数报道采用电子沉积、溶液浸渍以及物理溅射等方法直接将析氧催化剂修饰在 BiVO₄ 表面, 如何进一步合理优化 BiVO₄ 光阳极和析氧催化剂之间的连接界面, 用于提高光电催化分解水转化效率的报道相对较少^[28-30].

在此研究工作中, 我们通过简便的方法在 BiVO₄ 光阳极和 FeNi 催化剂连结界面可控构建了硫氧键, 大幅度提高光电催化水氧化活性. 在 1.23 V_{RHE} 下, AM 1.5G (100 mW·cm⁻²) 光照时, BiVO₄ 光阳极的光电流密度高达 6.43 mA·cm⁻², 并且具有较高的稳定性. 进一步研究结果表明: 硫氧键合可有效增强 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂之间的连接界面, 并调控其表面的电子结构, 有效促进光生电荷分离迁移与表面水氧化反应过程, 从而提高 BiVO₄ 光

收稿日期: 2023-09-05; 修回日期: 2023-09-30.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3803600)(National Key Research and Development Program of China(2022YFB3803600)).

作者简介: 张珍珍 (1994-), 女, 博士研究生, 主要从事光电催化研究. E-mail: zzzhang17@licp.cas.cn(Zhang Zhen-zhen (1994-), female, doctor degree candidate, mainly engaged in research of photoelectrocatalysis, E-mail: zzzhang17@licp.cas.cn).

* 通信联系人, E-mail: yingpubi@licp.cas.cn.

阳极的光电催化分解水析氧活性和稳定性. 该工作证实, 通过合理调控 BiVO_4 与析氧催化剂之间的界面相互作用, 可以作为一种增强光电催化分解水析氧活性的可行性策略.

1 实验部分

1.1 主要试剂

所有溶剂均为去离子水 (18.25 M Ω , Molecular). 光阳极所用基底为氟掺杂的氧化锡 (FTO) 导电玻璃 (尺寸为 1.0 cm $\times$ 2.5 cm); 使用前分别在丙酮、异丙醇、乙醇和去离子水中超声清洗 30 min. 碘化钾 (KI, 分析纯), 硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分析纯), 醌氢醌 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 99%), 氧化乙酰丙酮氧钒 ($\text{VO}(\text{acac})_2$, 99%), 二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯), 硝酸 (HNO_3 , 分析纯), 氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), 亚硫酸钠 (Na_2SO_3 , 99%), 全部购买自国药集团化学试剂有限公司, 所有药品均未做进一步提纯处理.

1.2 主要仪器

电化学工作站 (CHI 760D, 上海辰华仪器有限公司); 气相色谱仪 (Agilent 7890A, 安捷伦科技有限公司); 在线光电催化分解水系统 (Labsolar 6A, 北京泊菲莱科技有限公司); 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL); 透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai TF20 microscope, FEI Tecnai); X-射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO); X-射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, ThermoFisher Scientific); 等离子清洗机 (合肥科晶科技有限公司).

2 制备与表征

2.1 催化剂制备

2.1.1 纳米多孔 BiVO_4 光阳极的制备

将电沉积和焙烧的方式相结合制备纳米多孔的 BiVO_4 光阳极材料^[31]: 首先将 0.02 mol 的 KI 溶于 50 mL 的去离子水, 并加入 2 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 通过加入适量的 HNO_3 将溶液的 pH 调节至 ~ 1.7 , 得到溶液 A. 然后, 将 5 mmol 的醌氢醌溶解于 20 mL 乙醇, 得到溶液 B, 待到两种溶液完全溶解之后, 将 B 溶液倒入 A 溶液中, 剧烈搅拌一段时间后得到电沉积的溶液.

在室温下, 清洗干净的导电玻璃基底 (FTO) 作为工作电极 (WE), 铂片电极作为对电极 (CE), 饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极 (RE), 在标准三电极体

系中, 通过电化学工作站以恒电位模式 ($-0.1 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$) 沉积 3 min, 得到片状的 BiOI 电极.

将 0.5303 g 的氧化乙酰丙酮氧钒 ($\text{VO}(\text{acac})_2$) 溶于 10 mL 的二甲基亚砜 (DMSO), 得到 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 然后将 200 μL 的该溶液滴涂在 BiOI 电极表面, 在马弗炉 (HF-Kejing 炉, KSL-1100X) 中以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧 2 h 后可以将 BiOI 转化成 BiVO_4 . 煅烧得到的 BiVO_4 浸泡在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 经过 15 min 后, 去除表面多余的 V_2O_5 后, 用去离子水冲洗电极并在空气中干燥, 获得 BiVO_4 光阳极.

2.1.2 S: BiVO_4 光阳极的制备

将制备的 BiVO_4 光阳极经过等离子体清洗机进行氩等离子体处理 (6 MPa, 10.5 W) 5 min 后, 在含有 0.2 g 无水亚硫酸钠的石英管中, 在 Ar 气氛下以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升高至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 并持续煅烧 2 h, 待石英管冷却至室温后, 得到 S: BiVO_4 光阳极.

2.1.3 S: BiVO_4 -FeNi 光阳极的制备

分别配制 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 将等离子体处理以及 S 掺杂后得到的 $\text{BiVO}_4(\text{Ar-S})$ 光阳极置于 10 mL 的混合溶液中, 其中包括 2.5 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.5 mL $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 轻轻搅拌 5 min, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将溶液 pH 调节至 ~ 8 , 静置 45 min. 最后, 用去离子水冲洗干净并吹干, 得到 S: BiVO_4 -FeNi 光阳极.

2.2 催化剂表征

场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 电压 5 kV) 和高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM, 电压 200 kV) 表征光阳极材料的形貌和尺寸; X-射线多晶粉末衍射 (XRD), 该仪器的工作电压和电流分别为 50 kV 和 50 mA, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 测试范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $5 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 用于表征光阳极材料的晶体结构和物相组成; X-射线光电子能谱 (XPS) 表征样品的元素组成以及化学价态 ($\text{C } 1s$ 284.8 eV 校准); 岛津 UV-2550 光谱仪以 BaSO_4 为参考, 通过紫外-可见漫反射光谱对样品的吸收带边进行测试; 扫描光电化学显微镜 (SPECM, AMETEK, 美国) 在模拟阳光 (AM 1.5 G) 下对样品表面的电位变化进行测试.

2.3 催化剂性能测试

电化学工作站 (CHI 760D) 采用标准的三电极系统, 其中, 光阳极为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极. 电解质溶液采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{BO}_3(\text{KBi})(\text{pH}=9.5)$, 照明源使用具

有高均匀性, 并且与太阳光谱高度匹配的 FX300 光纤灯 (FX300-HU, Perfectlight). 通过具备双通道功率和能量计 (PM320E, THORLABS) 中的高灵敏度 S310C 探头 (0.192 5 μm , THORLABS), 将光源校准为模拟太阳光 AM 1.5 G 条件下的光强 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

光电流-电压 (J-V) 曲线通过以 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率从 -0.6 到 1.0 V (vs. Ag/AgCl) 的扫描电位下进行测试, 并通过以下将施加的电位转换成可逆氢电极 (RHE) 电位:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\theta}$$

其中 E_{RHE} 指的相对于标准氢电池的电极电势, V vs. RHE; $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 为测量得出的工作电极相对于 Ag/AgCl 参比电极的电势, V vs. Ag/AgCl; $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\theta}$ 为 Ag/AgCl 的标准电极电势, 室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 时其值为 0.197 V_{RHE}; pH 为电解质溶液的 pH 值, 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K₃BO₃ 电解液通常为 9.5.

电化学阻抗谱 (EIS) 奈奎斯特图是在 0.75 V (vs. RHE) 下获得的, 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 的频率范围内

以 10 mV 的小交流振幅进行测试, 得到的数据并通过 Zview 软件进行拟合得到最终的谱图.

利用在线气体分析系统 (Labsolar 6A, 北京完美光科技有限公司) 和气相色谱仪 (GC7890A, 安捷伦科技公司) 联用装置, 在 AM 1.5 G 照明 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 以及 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K₃BO₃ 电解质中对制备的光电材料进行全分解水性能评估.

BiVO₄、S:BiVO₄ 和 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的表面电荷转移效率 (η_{trans}) 可以使用以下公式计算:

$$\eta_{\text{trans}} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}$$

$J_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ 分别是在没有和有 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₂SO₃ 牺牲试剂的 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸钾电解质 (pH=9.5) 中获得的光电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

3 结果与讨论

3.1 表征分析

图 1(a) 为 S:BiVO₄-FeNi 光阳极具体制备过程示意图. 首先, BiVO₄ 光阳极通过氩等离子体和热分

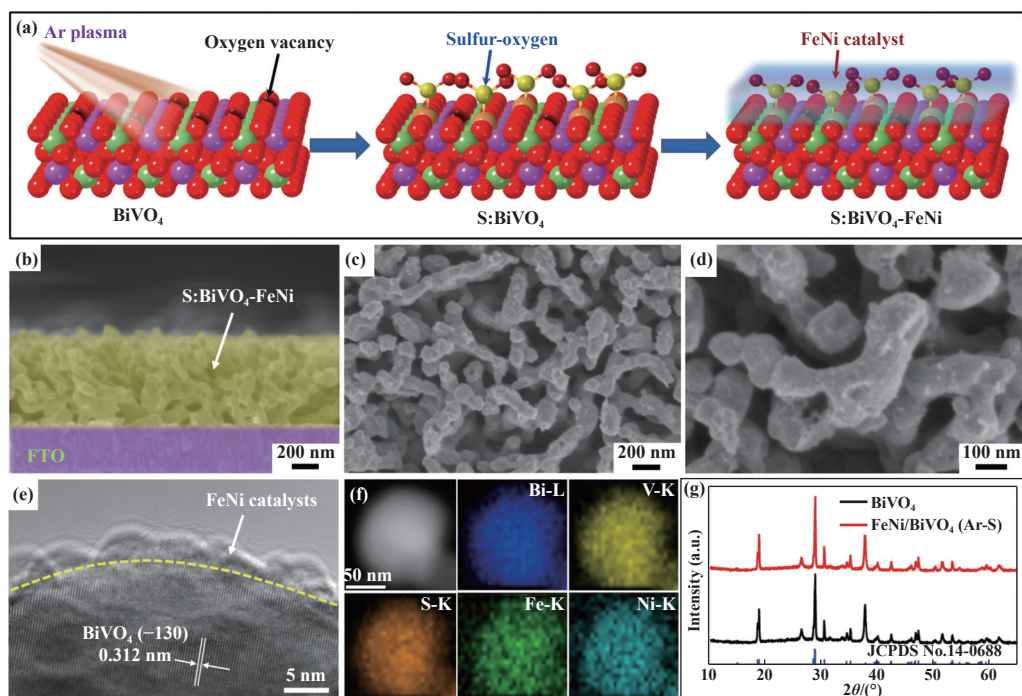


图 1 S:BiVO₄-FeNi 光阳极形貌结构表征

(a) S:BiVO₄ 和 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的制备过程; (b) S:BiVO₄-FeNi 光阳极的 SEM 截面图; (c), (d) SEM 平视图; (e) S:BiVO₄-FeNi 光阳极的 HR-TEM 图像和 (f) TEM-EDS 元素面扫分析; (g) S:BiVO₄-FeNi 的 XRD 图像

Fig.1 Structural characterization of S:BiVO₄-FeNi photoanode morphology

(a) The fabrication process for S:BiVO₄ and S:BiVO₄-FeNi photoanodes, respectively; (b) SEM cross-sections and (c), (d) SEM images of S:BiVO₄-FeNi photoanode; (e) HR-TEM images and (f) TEM-EDS elemental surface-scan analysis of S:BiVO₄-FeNi photoanode, and (g) XRD images of S:BiVO₄-FeNi

解相结合的方法制备得到 S:BiVO₄ 光阳极, 在其表面选择性构筑 FeNi 催化剂后最终得到 S:BiVO₄-FeNi 光阳极. 图 1(b) 为所制备的 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 可以看出其平均厚度约为 700 nm, 且均匀分散在 FTO 表面. SEM 平视图 (图 1(c)) 表明 S:BiVO₄-FeNi 光阳极是由直径为 200~300 nm 的颗粒组成的纳米多孔结构. 图 1(d) 为其放大 SEM 图, 表明 S:BiVO₄-FeNi 光阳极表面相对比较粗糙, 证实 FeNi 催化剂成功修饰在 BiVO₄ 表面. 为进一步探究光阳极的微观结构, 对其进行透射电子显微镜 (TEM) 表征. 图 1(e) 所示的高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 图证实其晶面间距为 0.312 nm, 其与单斜 BiVO₄ 的 (-130) 晶面一致. 此外, 在 BiVO₄ 表面还观测到一层厚度为 3~5 nm 的无定形层, 其为修饰的 FeNi 催化剂. 进一步通过能量色散 X 射线光谱 (EDS) 分析所制备的光阳极的元素组成. 如图 1(f) 所示, 除了 BiVO₄ 中的 Bi 和 V 元素外, 同时检测到 Fe、Ni 和 S 元素, 进一步证明 BiVO₄ 光阳极表面的 S 物种以及 FeNi 催化剂. 利用 X 射线衍射 (XRD) 对光阳极的晶体结构进行表征, 图 1(g) 证实 BiVO₄ 和 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的晶体结构与标准单斜相 BiVO₄ (JCPDS No 14-0688) 相匹配, 但由于 Fe、Ni、S 含量较少以及无定形结构等原因, XRD 图中没有检测到明显的 S—O 和 FeNi 物种.

3.2 光电化学性能分析

在模拟太阳光 (AM 1.5G, 100 mW·cm⁻²) 下, 对 BiVO₄、S:BiVO₄ 和 S:BiVO₄-FeNi 3 种光阳极在 pH=9.5 的 0.5 mol·L⁻¹ K₂BO₃ 电解质溶液中进行了光电催化水分解性能测试. 如图 2(a) 所示, BiVO₄ 光阳极由于具有光生电荷复合率高、析氧反应动力学缓慢等缺点, 其光电催化水氧化活性相对较差, 在 1.23 V_{RHE} 下光电流为 1.8 mA·cm⁻². 当在 BiVO₄ 光阳极表面键合 S—O 后, 光电流可以达到 2.5 mA·cm⁻² (1.23 V_{RHE}). 进一步修饰 FeNi 催化剂后, S:BiVO₄-FeNi 光阳极的光电流密度直接提升至 6.43 mA·cm⁻², 同时析氧反应起始电位也发生了明显负偏移. 以上研究结果表明: 通过 S—O 键合 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂, 可有效提高光电催化水氧化活性. 图 2(b) 为光阳极的外加偏压光-电转化效率 (applied bias photon to current efficiencies, ABPE), S:BiVO₄-FeNi 光阳极的 ABPE 值 (0.73 V_{RHE}, 2.1%) 远高于 S:BiVO₄ (0.9 V_{RHE}, 0.55%) 和 BiVO₄

(0.96 V_{RHE}, 0.25%). 进一步对其光电催化水氧化稳定性进行测试 (图 2(c)), S:BiVO₄ 和 BiVO₄ 光阳极的光电流密度在 1 h 内迅速下降, 这可能是由于 BiVO₄ 光阳极中的 V⁵⁺ 离子溶出导致. 相比之下, S:BiVO₄-FeNi 光阳极的光电流密度在 10 h 内基本保持稳定, 表明在 BiVO₄ 光阳极和 FeNi 催化剂界面之间合理构建 S—O 键, 可以有效提高光电催化水氧化活性和稳定性.

利用电化学阻抗谱对光阳极界面电荷性能转移进行了研究. 如图 2(d) 所示, BiVO₄ 光阳极显示出相对较大的圆弧半径, 表明其界面电荷转移能力相对较差. 在 BiVO₄ 光阳极表面进行 S—O 键合后, 可以有效增强界面电荷转移. 进一步修饰 FeNi 催化剂后, S:BiVO₄-FeNi 光阳极的界面电荷转移能力大幅度提高. 根据奈奎斯特图 (Nyquist plots) 和拟合结果, S:BiVO₄-FeNi 的计算电阻值 (78.93 Ω) 远低于 S:BiVO₄ 光阳极的电阻值 (184.01 Ω) 和 BiVO₄ 的电阻值 (221.03 Ω), 表明 S:BiVO₄-FeNi 光阳极具有优异的导电性和界面电荷传输能力. 此外, 对 3 种光阳极在暗态条件下电化学析氧活性进行了测试. 如图 2(e) 所示, 与纯 BiVO₄ 和 S:BiVO₄ 光阳极相比, S:BiVO₄-FeNi 光阳极表现出更低的析氧过电位和更高的水氧化电流, 进一步证实其优异的分解水析氧性能. 利用 Na₂SO₃ 作为空穴牺牲试剂, 对界面电荷分离效率 (η_{trans}) 进行了探索. 如图 2(f) 所示, 在 1.23 V_{RHE} 时, 纯 BiVO₄ 的光生电荷分离效率相对较低 (23%), 而 S—O 键合的 BiVO₄ 光阳极能有效提高表面电荷分离效率到 44.6%. 进一步修饰 FeNi 催化剂后, S:BiVO₄-FeNi 光阳极的表面电荷分离效率可提高至 90.6%. 以上研究结果表明: BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂的 S—O 键合可有效促进表面光生电荷分离和水氧化反应性及稳定性.

3.3 光学性能及表面电势分析

图 3(a) 为 BiVO₄、S:BiVO₄ 和 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的紫外-可见吸收光谱. BiVO₄ 光阳极的吸收带边约为 500 nm, 而经 S—O 键合及 FeNi 催化剂修饰后, 其吸收带边略有增加, 并且在 500~625 nm 范围内的光吸收能力显著增强. 此外, 进一步利用光致发光 (PL, 激发波长: 355 nm) 光谱探究了 3 种光阳极的光生电荷分离能力. 如图 3(b) 所示, BiVO₄ 显示出相对较强的荧光强度, 而在其表面经过 S—O 键合及 FeNi 催化剂改性后, 荧光强度显著降低, 表明其具有较高的抑制光生电子-空穴复合能力. 利用

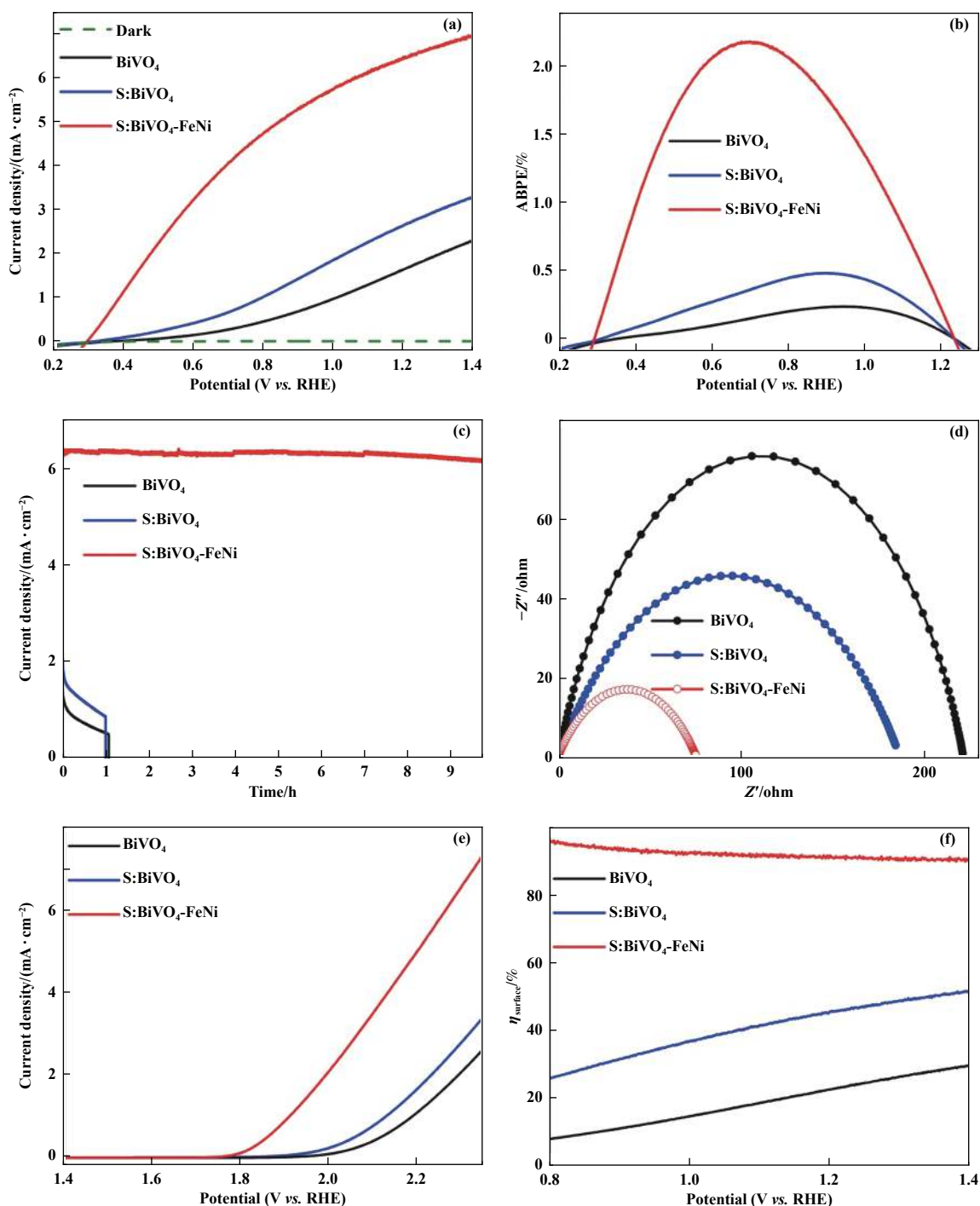


图2 BiVO₄、S:BiVO₄、S:BiVO₄-FeNi 光阳极光电性能的测试

(a) LSV; (b) ABPE; (c) 在 1.23 V_{RHE} 条件下的 i-t 稳定性测试; (d) EIS; (e) 电化学活性; (f) 表面分离效率。所有测量均在 0.5 mol·L⁻¹ K₃BO₃ 电解液中 (pH=9.5) 中进行

Fig.2 Tests of photoelectric properties of BiVO₄, S:BiVO₄, and S:BiVO₄-FeNi photoanodes

(a) LSV curves; (b) ABPE; (c) *i*-*t* stability test measured at 1.23 V_{RHE} (insert: H₂ and O₂ evolution amounts during stability tests); (d) EIS results; (e) electrochemical activity; (f) Surface separation efficiency of BiVO₄, S:BiVO₄, and S:BiVO₄-FeNi photoanodes, respectively. All the measurements were carried at 0.5 mol·L⁻¹ K₃BO₃ electrolyte (pH=9.5)

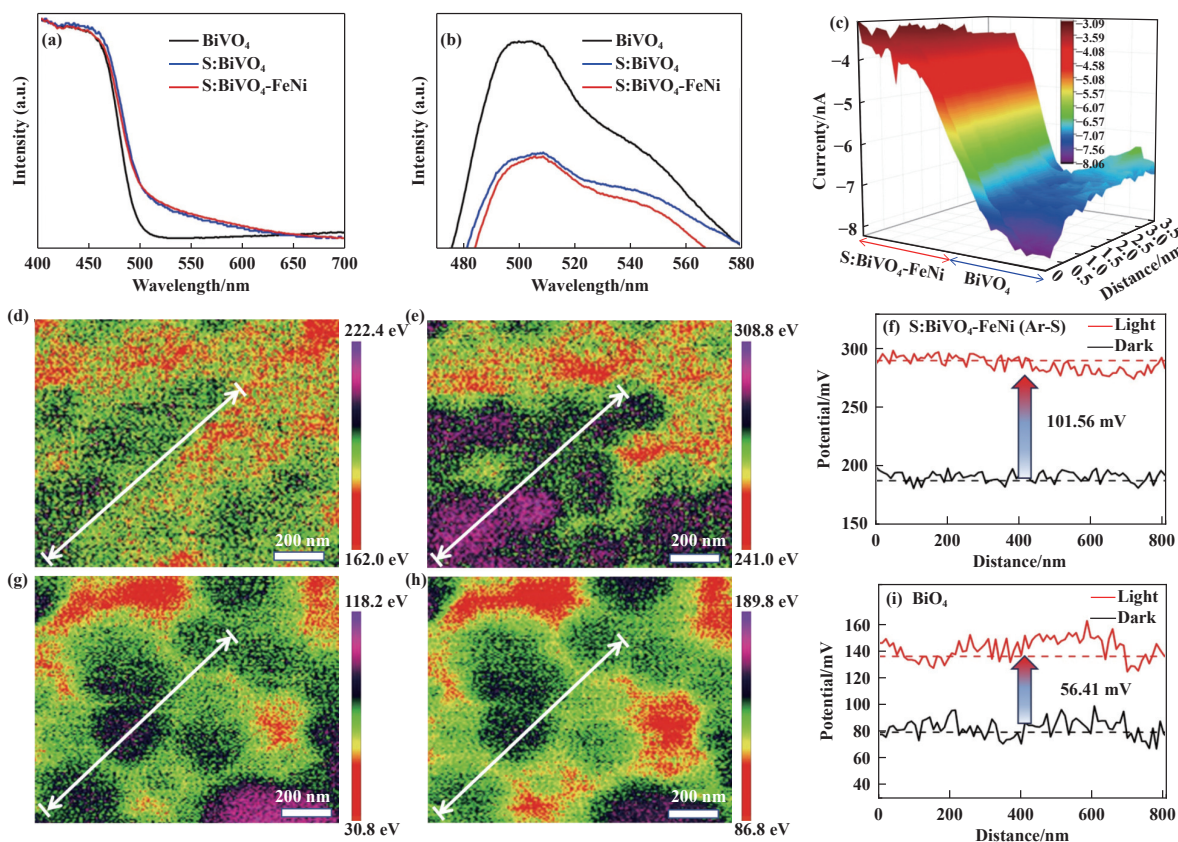


图 3 光阳极的光学及表面电势

(a) BiVO_4 、 S:BiVO_4 、 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极的紫外-可见漫反射光谱和 (b) 光致发光光谱; (c) SPECM 表面光电流侧视图; ((d)–(i)) $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 和 BiVO_4 光阳极在暗态与光照条件下的 KPFM 图

Fig.3 Optical properties of photoanodes

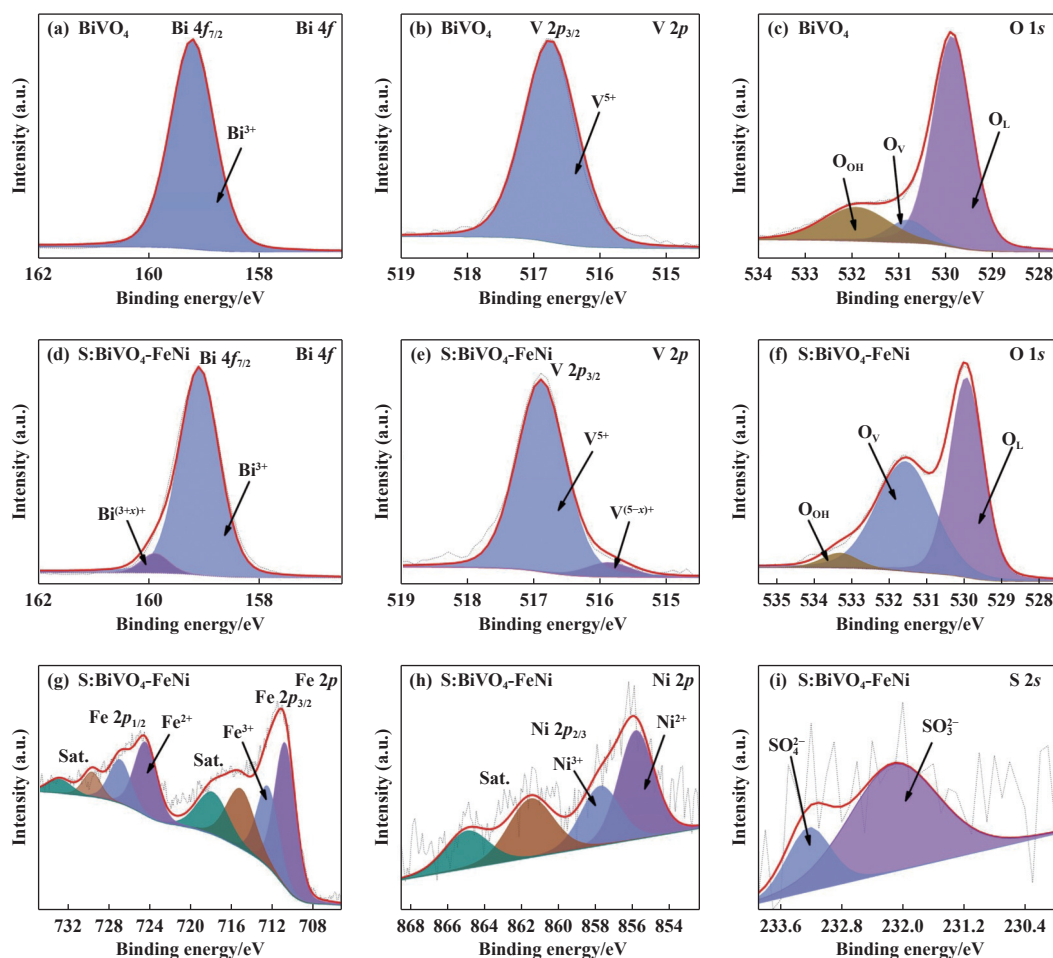
(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra and (b) photoluminescence spectra of pristine BiVO_4 , S:BiVO_4 , $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ photoanodes, (c) side views of SPECM surface photocurrents and ((d)–(i)) KPFM plots under darkness under illumination of $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ and pristine BiVO_4 photoanodes

扫描光电化学显微镜 (Scanning photoelectrochemical microscopy, SPECM) 探究光阳极表面水氧化活性. 用于 SPECM 测试的光阳极分为两个区域, 分别为 BiVO_4 和 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$. 如图 3(c) 所示, 当 SPECM 探针针尖位于 BiVO_4 区域时, 光照下的电流相对较低. 当 SPECM 探头移动到 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 区域时, 光电流显著增加, 结果表明: S—O 键合 BiVO_4 光阳极与 FeNi 催化剂可以显著提高水氧化活性. 此外, 还利用开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 测试了暗态与光照条件下 BiVO_4 和 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极的表面电势变化. 图 3(d)–(e) 为 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极在暗态与光照条件下的 KPFM 图. 与暗态条件相比 (图 3(d)), $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极在光照下的表面电势显著增加 (图 3(e)). KPFM 线扫描图 (图 3(f)) 清

晰表明: 暗态与光照条件下的 $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极表面电势差为 101.56 mV, 远高于 BiVO_4 光阳极 (54.61 mV, 图 3(g)–(i)). 以上研究结果证实, S—O 键合 BiVO_4 光阳极与 FeNi 催化剂可以有效促进表面电荷分离和空穴富集, 从而大幅度提高光电催化分解水析氧活性^[32].

3.4 机理研究

为了进一步研究 S—O 键合对 BiVO_4 光阳极和 FeNi 催化剂连接界面的影响作用, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对其表面价态和电子结构进行分析^[33–34]. 如图 4 所示, 与 BiVO_4 光阳极相比 (图 4(a)–(c)), $\text{S:BiVO}_4\text{-FeNi}$ 光阳极表面 Bi、V 和 O 原子的化学态和电子结构均发生了明显变化. 在 $\text{Bi } 4f$ 光谱 (图 4(d)) 中位于 159.7 eV 的高结合能位置检测到一个明显的肩峰, 可以将其归属于高价态的

图4 光阳极机理研究 (BiVO₄ 光阳极)(a) Bi 4f、(b) V 2p 和 (c) O 1s 的高分辨 XPS 光谱以及 S:BiVO₄-FeNi 光阳极

(d) Bi 4f、(e) V 2p、(f) O 1s、(g) Fe 2p、(h) Ni 2p 和 (i) S 2s 的高分辨 XPS 光谱

Fig.4 Mechanistic study of photoanode

High-resolution XPS spectra of (a) Bi 4f, (b) V 2p, and (c) O 1s of pristine BiVO₄ photoanodes,(d) Bi 4f, (e) V 2p, (f) O 1s, (g) Fe 2p, (h) Ni 2p, and (i) S 2s of S:BiVO₄-FeNi photoanodes

Bi^{(3+x)+} 物种. 而在 V 2p 光谱中低结合能 (515.7 eV) 位置出现了一个肩峰, 可以将其归属于低价态的 V^{(5-x)+} 物种 (图 4(e)). 此外, 在 O 1s 光谱中 (图 4(f)) 531.5 eV 处还观察到氧空位 (oxygen vacancies, O_v) 的明显增加. 这些结果表明, S—O 键合可以有效地调控 BiVO₄ 光阳极的表面 Bi、V 原子的化学态及电子结构, 有利于促进表面电荷分离和转移. 此外, 图 4(g)–(h) 为 S:BiVO₄-FeNi 光阳极的 Fe 2p 和 Ni 2p 特征峰, 表明其均为 3+/2+ 的混合价态, 其可作为空穴转移及析氧反应的主要活性物种. 由于 Bi 4f 峰和 S 2p 峰重叠, 图 4(i) 列出了 S 2s 的特征峰, 其可以归为 SO₄²⁻ (233.2 eV) 和 SO₃²⁻ (232.0 eV) 2 种硫氧物种. 上述研究结果表明: S—O 键合可以有效增强 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂之间的连接界面,

调控其表面电子结构和化学态, 提高表面电荷分离和界面空穴传输能力, 从而实现 BiVO₄ 光阳极分解水析氧活性及稳定性的显著提高.

4 结论

总之, 我们报道了一种界面硫氧键合策略, 大幅度提高 BiVO₄ 光阳极的光电催化分解水析氧活性及稳定性. 在 1.23 V_{RHE} 条件下, 其光电流密度可从 1.8 mA·cm⁻² 显著提高到 6.43 mA·cm⁻², 同时有效降低析氧反应起始电位. 进一步实验和表征结果表明: BiVO₄ 光阳极和 FeNi 催化剂之间的硫氧键合可以有效提高光生电荷载流子分离, 并调控其表面电子结构, 实现高效光电催化水氧化能力. 这些研究结果为设计和构建高效的太阳能驱动光电催化水分解水

制氢体系提供了新的思路和策略.

参考文献:

- [1] Jian J, Wang S, Ye Q, *et al.* Activating a semiconductor-liquid junction *via* laser-derived dual interfacial layers for boosted photoelectrochemical water splitting[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(19): 2201140.
- [2] Jian J, Xu Y, Yang X, *et al.* Embedding laser generated nanocrystals in BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 2609.
- [3] Jin B, Cho Y, Park C, *et al.* A two-photon tandem black phosphorus quantum dot-sensitized BiVO₄ photoanode for solar water splitting[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, **15**(2): 672–679.
- [4] a. Grigioni I, Di Liberto G, Dozzi M V, *et al.* WO₃/BiVO₄ Photoanodes: Facets matching at the heterojunction and BiVO₄ layer thickness effects [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, **4** (8): 8421–8431.
b. Wei Jing-yu(魏靖宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢金荣). Porphyrin-modified g-C₃N₄ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity(卟啉修饰 g-C₃N₄ 提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2023, **37**(5): 439–451.
c. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of ‘Open Butterfly’ [2Fe2S] compounds(“开放型蝶形”[2Fe2S] 化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 331–341.
- [5] a. Guo Y, Park T, Yi J W, *et al.* Nanoarchitectonics for Transition-Metal-Sulfide-Based Electrocatalysts for Water Splitting [J]. *Adv Mater*, 2019, **31** (17): 1807134.
b. Zhang Zhi-yan(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张潇), *et al.* Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution(咔唑基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 367–374.
c. Zhou Fei(周飞). Research progress of graphitic carbon nitride for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production(石墨相氮化碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 397–404.
d. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photocatalytic hydrogen evolution(金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.
- [6] a. Han L, Dong S, Wang E. Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction [J]. *Adv Mater*, 2016, **28** (42): 9266–9291.
b. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C₃N₄(K/Cl 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 561–570.
c. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), *et al.* Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.
d. Dong Wen-jin(董文锦), Chen Fu-shan(陈夫山), Deng Li(邓理), *et al.* Recent advances on the photocatalytic regeneration of NAD(P)H(光催化 NAD(P)H 再生的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 274–286.
- [7] a. Niu Qing(牛青), Mi Lin-Hua(米林华), Chen Wei(陈玮), *et al.* Advances in single-dot photocatalytic materials based on covalent organic frameworks(基于共价有机框架的单位点光(电)催化材料的研究进展)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2023, **50** (7): 45–82.
b. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备Au/CdS催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
c. Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞桢), Chen Yu(陈宇), *et al.* Preparation of BiOCl/BiPO₄ photocatalyst composite and its properties study (BiOCl/BiPO₄复合光催化剂的制备及其性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.
d. Li Hui-peng(李会鹏), Sun Xin-yu(孙新宇), Zhao Hua(赵华), *et al.* Preparation and application of inverse opal photocatalyst(反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 65–75.
- [8] Liu M, Min K A, Han B, *et al.* Interfacing or doping? Role of Ce in highly promoted water oxidation of NiFe-layered double hydroxide[J]. *Adv Energy Mater*, 2021,

- 11(33): 2101281.
- [9] Lu X, Ye K H, Zhang S, *et al.* Amorphous type FeOOH modified defective BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Chen Eng J*, 2022, **428**: 131027.
- [10] Lyu H, Hisatomi T, Goto Y, *et al.* An Al-doped SrTiO₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1 000 h of constant illumination[J]. *Chem Sci*, 2019, **10**(11): 3196–3201.
- [11] Moss B, Wang Q, Butler K T, *et al.* Linking in situ charge accumulation to electronic structure in doped SrTiO₃ reveals design principles for hydrogen-evolving photocatalysts[J]. *Nat Mater*, 2021, **20**(4): 511–517.
- [12] Ning X, Lu B, Zhang Z, *et al.* An efficient strategy for boosting photogenerated charge separation by using porphyrins as interfacial charge mediators[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(47): 16800–16805.
- [13] Pan J B, Wang B H, Wang J B, *et al.* Activity and stability boosting of an oxygen-vacancy-rich BiVO₄ photoanode by NiFe-MOFs thin layer for water oxidation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(3): 1433–1440.
- [14] Wang Y, Zhu Y, Sun L, *et al.* Selective CO production by photoelectrochemical CO₂ reduction in an aqueous solution with cobalt-based molecular redox catalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(37): 41644–41648.
- [15] Ye K H, Li H, Huang D, *et al.* Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 3687.
- [16] Yu J, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(16): 2163–2169.
- [17] Zhang B, Huang X, Zhang Y, *et al.* Unveiling the activity and stability origin of BiVO₄ photoanodes with FeNi oxyhydroxides for oxygen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(43): 18990–18995.
- [18] Zhang B, Wang L, Zhang Y, *et al.* Ultrathin FeOOH nanolayers with abundant oxygen vacancies on BiVO₄ photoanodes for efficient water oxidation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(8): 2248–2252.
- [19] Ren S, Sun M, Guo X, *et al.* Interface-confined surface engineering via photoelectrochemical etching toward solar neutral water splitting[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(3): 1686–1696.
- [20] Rohloff M, Anke B, Kasian O, *et al.* Enhanced photoelectrochemical water oxidation performance by fluorine incorporation in BiVO₄ and Mo:BiVO₄ thin film photoanodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(18): 16430–16442.
- [21] She H, Yue P, Ma X, *et al.* Fabrication of BiVO₄ photoanode cocatalyzed with NiCo-layered double hydroxide for enhanced photoactivity of water oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **263**: 118280.
- [22] Shi H, Guo H, Wang S, *et al.* Visible light photoanode material for photoelectrochemical water splitting: A review of bismuth vanadate[J]. *Energy Fuels*, 2022, **36**(19): 11404–11427.
- [23] Su J, Guo L, Bao N, *et al.* Nanostructured WO₃/BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Lett*, 2011, **11**(5): 1928–1933.
- [24] Cheng Xiang (程翔), Bi Ying-pu (毕迎普). Progress of TiO₂ nano-array photoanode photoelectrocatalytic water decomposition research(TiO₂纳米阵列光阳极光电催化水分解研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 341–365.
- [25] Lu Y, Su J, Shi J, *et al.* Surface recombination passivation of the BiVO₄ photoanode by the synergistic effect of the cobalt/nickel sulfide cocatalyst[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, **3**(9): 9089–9097.
- [26] Wang Y, Chen D, Zhang J, *et al.* Charge relays via dual carbon - actions on nanostructured BiVO₄ for high performance photoelectrochemical water splitting[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, **32**(13): 140081.
- [27] Zhang X, Zhai P, Zhang Y, *et al.* Engineering single-atomic Ni-N₄-O sites on semiconductor photoanodes for high-performance photoelectrochemical water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(49): 20657–20669.
- [28] Zhang X, Zhao Y, Zhao Y, *et al.* A simple synthetic strategy toward defect - rich porous monolayer NiFe - l layered double hydroxide nanosheets for efficient electrocatalytic water oxidation[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, **9**(24): 1900881.
- [29] Zhang Y, Bu Y, Jiang F, *et al.* Mechanism on BiVO₄ photoanode photoelectrochemical performance improving: Based on surface electrochemical reduction method[J]. *Electrochim Acta*, 2021, **366**: 137288.
- [30] Zhang Y, Lv H, Zhang Z, *et al.* Stable unbiased photoelectrochemical overall water splitting exceeding 3% efficiency via covalent triazine framework/metal oxide hybrid photoelectrodes[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(15): 2008264.
- [31] Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes

- with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting[J]. *Science*, 2014, **343**(6174): 990–994.
- [32] Liu B, Wang X, Zhang Y, *et al.* A BiVO₄ photoanode with a VO_x layer bearing oxygen vacancies offers improved charge transfer and oxygen evolution kinetics in photoelectrochemical water splitting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**(10): e202217346.
- [33] Zhang Y, Xu L, Liu B, *et al.* Engineering BiVO₄ and oxygen evolution cocatalyst interfaces with rapid hole extraction for photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(9): 5938–5948.
- [34] Lin J, Han X, Liu S, *et al.* Nitrogen-doped cobalt-iron oxide cocatalyst boosting photoelectrochemical water splitting of BiVO₄ photoanodes[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2023, **320**: 121947.

Sulfur-oxygen Bonded BiVO₄ Photoanodes and FeNi Catalysts toward Efficient Oxygen Evolution

ZHANG Zhen-zhen^{1,2}, BI Ying-pu^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Photoelectrochemical (PEC) water splitting has been regarded as a promising approach to convert abundant sunlight into clean and renewable hydrogen fuels. However, the sluggish oxygen evolution reaction (OER) kinetics greatly restricted the PEC efficiencies for solar-to-hydrogen conversion. Herein, we demonstrated a facile interfacial coupling strategy for bonding BiVO₄ photoanodes and FeNi catalysts with sulfur-oxygen (denoted as S:BiVO₄-FeNi), which exhibited a much high photocurrent of 6.43 mA·cm⁻² (at 1.23 V vs. reversible hydrogen electrode (RHE), AM 1.5 G). Further experimental and characterization studies reveal that the interfacial sulfur-oxygen bonding could effectively promote the charge separation and subsequent hole transfer from BiVO₄ photoanodes to FeNi catalysts. Additionally, the sulfur-oxygen could also regulate the surface charge distribution of FeNi catalysts for enhancing PEC water oxidation activity and stability. Thereby, this work provides a new and effective strategy for developing high-performance and stable photoanodes for PEC water splitting applications.

Key words: solar energy; oxygen evolution; BiVO₄; interface; catalysts