

具有高度有序氧空位的 α -Fe₂O₃ 纳米带的制备及 光电催化水氧化性能研究

张文进^{1,2}, 申倩倩^{1,2}, 薛晋波^{1,2}, 李琦³, 刘旭光^{1,2}, 贾虎生^{1,2}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024; 2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 3. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031)

摘要: 本研究针对 α -Fe₂O₃ 中空穴迁移距离短(2~4 nm)和水氧化动力学缓慢的问题, 通过钯催化氧化法构筑了有序氧空位掺杂的一维 α -Fe₂O₃ 纳米带(α -Fe₂O₃ NBs)阵列, 以提高光电催化分解水产氢性能。采用不同表征方法对阳光极进行形貌、结构分析。结果表明: 一维 α -Fe₂O₃ NBs 表面形成了有序氧空位, 周期为 1.48 nm, 对应于 10 倍的(11 $\bar{2}$)晶面间距。光电化学及产氢性能表明: α -Fe₂O₃ NBs 起始电位为 0.587 V (vs. RHE), 在 1.6 V (vs. RHE)时光电流密度为 3.3 mA·cm⁻², 产氢速率达 29.46 μ mol·cm⁻²·h⁻¹。这归因于引入有序氧空位提高了载流子密度, 促进了空穴的分离传输, 并作为表面活性位点, 促使表面水氧化反应加速进行。

关键词: α -Fe₂O₃; 有序氧空位; 光电催化; 水氧化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation and Photoelectrochemical Water Oxidation of Hematite Nanobelts Containing Highly Ordered Oxygen Vacancies

ZHANG Wenjin^{1,2}, SHEN Qianqian^{1,2}, XUE Jinbo^{1,2}, LI Qi³, LIU Xuguang^{1,2}, JIA Husheng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Aiming at the performance-limiting characteristics of short hole diffusion length (2–4 nm) and sluggish water oxidation kinetics in hematite (α -Fe₂O₃), we developed hematite nanobelts containing ordered oxygen vacancies by catalyzed oxidation of palladium nanocrystals for efficient photoelectrochemical (PEC) water splitting. Morphologies and structures of as-prepared films were characterized by different methods. Results show that ordered oxygen vacancies was observed in hematite nanobelts with a periodicity of 1.48 nm corresponding to ten times of (11 $\bar{2}$)

收稿日期: 2021-03-18; 收到修改稿日期: 2021-04-24; 网络出版日期: 2021-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(62004137, 21878257, 21978196); 山西省自然科学基金(201701D221083); 山西省重点研发计划(201803D421079); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0156); 山西省科技创新重点研究团队(201605D131045-10); 山西省回国留学人员科研资助项目(2020-050)

National Natural Science Foundation of China (62004137, 21878257, 21978196); Natural Science Foundation of Shanxi Province (201701D221083); Key Research and Development Program of Shanxi Province (201803D421079); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (2019L0156); Shanxi Provincial Key Innovative Research Team in Science and Technology (201605D131045-10); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2020-050).

作者简介: 张文进(1996–), 男, 硕士研究生. E-mail: zhang_wenjin1@163.com

ZHANG Wenjin(1996–), male, Master candidate. E-mail: zhang_wenjin1@163.com

通信作者: 申倩倩, 讲师. E-mail: shenqianqian@tyut.edu.cn

SHEN Qianqian, lecturer. E-mail: shenqianqian@tyut.edu.cn

interplanar spacing. The PEC performance of the hematite nanobelts exhibits stable photocurrent density of $3.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the corresponding hydrogen evolution rate of $29.46 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, and an early onset potential of $0.587 \text{ V (vs. RHE)}$ without additional oxygen evolution reaction cocatalysts. The enhanced performance can be attributed to the introduced ordered oxygen vacancies which can increase the carrier density, greatly accelerate the surface holes transfer, and act as surface active sites to significantly promote the surface water oxidation reaction.

Key words: α -Fe₂O₃; ordered oxygen vacancies; photoelectrochemical; water oxidation

光电化学(PEC)分解水是绿色制氢的重要途径之一。然而, 由于水氧化反应涉及复杂的多电子/质子耦合, 动力学速率极为缓慢, 因而制备高效光阳极成为提升 PEC 分解水性能的有效策略之一^[1-4]。在众多光阳极材料中, α -Fe₂O₃ 因储量丰富、可见光吸收能力优异(带隙约 2.2 eV)、化学性质稳定且具有极高的理论光电流密度($12.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$)等优势, 受到了广泛关注^[5]。近年来, 同时具有低起始电位和高光电流密度的高效 α -Fe₂O₃ 光阳极成为众多研究者的目标, 但由于 α -Fe₂O₃ 材料的固有缺点, 如空穴迁移距离短($2\sim 4 \text{ nm}$)、水氧化动力学缓慢等, 导致高效 α -Fe₂O₃ 光阳极的研究仍面临巨大挑战^[6]。

纳米结构常被用来缩短空穴扩散到表面的距离, 从而抑制光生电子和空穴复合。通过构造纳米级的材料, 尤其是纳米线、纳米管等一维纳米材料, 有效促进了光生电荷分离^[7]。何承雨课题组^[8]利用热氧化法通过调控形貌获得 α -Fe₂O₃ 纳米线, 在 1.6 V (vs. RHE) 时光电流密度达到 $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 起始电位为 0.9 V (vs. RHE) 。但是, 仅通过形貌控制不足以满足商业化应用需求(太阳能制氢转换效率 $>10\%$)。张学庆等^[9]通过理论研究表明, 氧空位是提高水氧化反应动力学的最有效的参数。在不改变纳米形貌的基础上, 氧空位掺杂可进一步提升 PEC 性能。王蕾等^[10]通过表面等离子体处理在 α -Fe₂O₃ 纳米片上引入无序氧空位, 在 1.23 V (vs. RHE) 时获得 $2.71 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的光电流密度, 起始电位为 1.0 V (vs. RHE) 。王连洲等^[11]对无序氧空位掺杂提高 PEC 性能的机理进行了详细的分析, 发现无序氧空位在提高光电流密度的同时, 也造成了表面陷阱态, 导致载流子复合加剧, 提高了起始电位。

相比于无序氧空位, 有序氧空位中形成的有序化势场, 可能对载流子分离迁移具有极大的促进作用。为此, 本研究通过 Pd 催化氧化法制备了高度有序氧空位掺杂的 α -Fe₂O₃ NBs, 研究了其光电化学性能和光生电荷传输行为。研究结果对提高氧化物半导体的光电化学性能具有借鉴意义。

1 实验方法

1.1 制备方法

采用水热法制备 Pd 纳米颗粒, 具体工艺参数详见文献^[12]。Pd 纳米颗粒分散在无水乙醇中, 形成浓度为 $2.75 \text{ mg}/\text{mL}$ 的悬浮液, 密封保存留待备用。打磨、机械抛光尺寸为 $10 \text{ mm}\times 30 \text{ mm}$ 、厚度为 0.2 mm 的高纯铁箔, 丙酮、乙醇超声清洗 30 min , 干燥后在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 min 制得预氧化层。通过旋涂法将 $140 \text{ }\mu\text{L}$ Pd 纳米颗粒溶液均匀涂覆在预氧化 Fe 箔上。然后, 将样品置于外包铝箔的坩埚中, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 2 h , 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 制得具有高度有序氧空位的 α -Fe₂O₃ NBs 阵列。同时, 在其他条件相同的情况下, 当无 Pd 负载但包裹铝箔时, 制得 Fe₃O₄ NFs; 当无铝箔但负载 Pd 纳米颗粒时, 制得 α -Fe₂O₃ NFs, 作为对照样品。

1.2 形貌和性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700F)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JSM 2010F)研究样品的微观形貌及结构。利用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250XI, Thermo Fisher)表征样品的结构和化学组成。采用吉林大学组建的表面光电压(Surface photovoltage spectrum, SPV)测试系统研究样品的光吸收和载流子分离能力。采用 Autolab 电化学工作站进行光电化学测试。光电化学测试中, 采用氙灯光源模拟光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的可见光($\lambda\geq 420 \text{ nm}$)。在密闭容器中, 以 Pt 片为对电极, 待测样品为工作电极, Hg/HgO 为参比电极, $1 \text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液($\text{pH}=13.6$)为电解液, 采用三电极体系测试光电催化产氢性能。N₂ 鼓泡 20 min 后, 在 1.6 V (vs. RHE) 下反应 5 h , 采用 GC9790 II 型气相色谱仪测试 H₂ 产量。

2 结果与讨论

根据文献采用水热法合成了 Pd 纳米颗粒, TEM

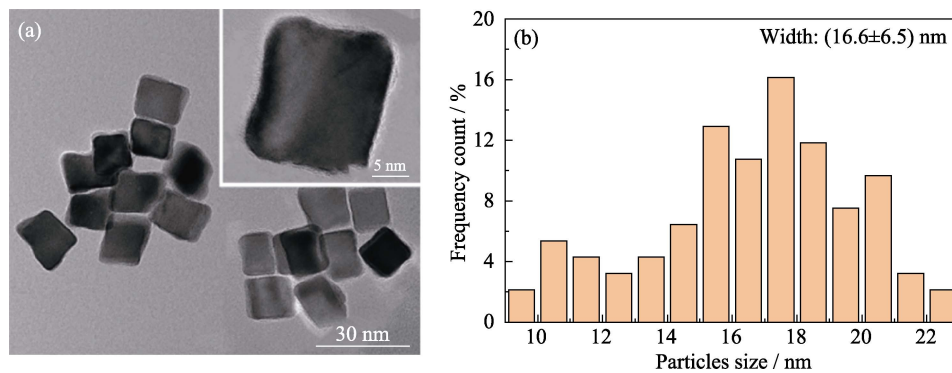


图 1 Pd 纳米颗粒的 TEM 照片(a)及粒径统计直方图(b)

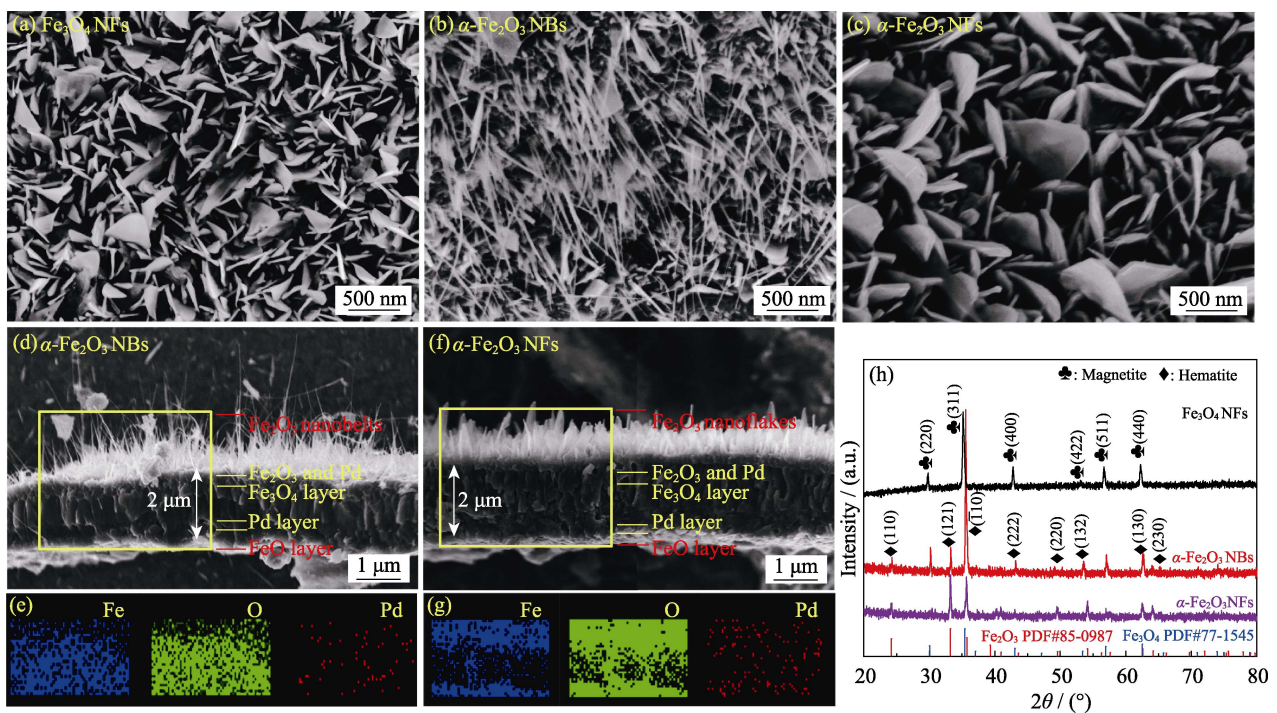
Fig. 1 (a) TEM images and (b) corresponding histogram of particle size distribution of Pd nanocrystals

照片和相应的尺寸统计直方图(图 1)表明 Pd 平均尺寸为 16.6 nm, 且呈现清晰的晶格条纹, 表明表面未附着多余的聚合物, 催化活性良好。

图 2 为 Fe_3O_4 NFs、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 的 SEM 照片及 XRD 图谱。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 呈条带状, 长度为 1.5~2.5 μm , 底部直径为 40~50 nm, 尖端直径为 10~20 nm。 Fe_3O_4 NFs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 均呈现纳米片形貌, 这是由于退火过程中氧过少或者过多, 难以在同一方向优先生长。截面 SEM 照片(图 2(d, f))中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 出现明显的分层结构, 厚度为 2 μm , 且在形态上没有显著差异, 从基底至表面依次是 Fe 基底、FeO、Pd 颗粒层、 Fe_3O_4 柱状

晶和 Pd 颗粒层、 Fe_2O_3 小晶粒和 Pd 颗粒层、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带(片)层。其中, Pd 元素主要集中在 Fe_2O_3 小晶粒层以及 FeO 层与 Fe_3O_4 之间, 其他区域仅有少量残留(图 2(e,g)), 这与纳米带(片)的生长过程有关。在退火过程中, Fe^{3+} 向上扩散并与 Pd 分解的 O^{2-} 反应, 生成氧化铁(Fe_3O_4 柱状晶体和 Fe_2O_3 小晶粒)。由于 Fe_3O_4 柱状晶体的快速生长, 部分 Pd 被 Fe_3O_4 层覆盖, 其他则留在顶部, 以促进 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 生长。

XRD 图谱(图 2(h))显示 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 为纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF: 85-0987)。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 中 ($\bar{1}10$)晶面的强度异常, 这与 NBs 的择优生长方向有关。值得注意的是, 未在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

图 2 (a) Fe_3O_4 NFs、(b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 和(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 的表面 SEM 照片; (d, e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs、(f, g) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 的 (d, f)截面 SEM 照片和(e, g)EDS mapping 图像; (h)三种光阳极样品的 XRD 图谱Fig. 2 Surface SEM images of (a) Fe_3O_4 NFs, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs and (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs, (d, f)cross-sectional SEM images and (e, g) EDS mapping images of (d, e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs, (f, g) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs; (h) XRD patterns of 3 photoanodes

NBs 中观察到 Pd 或 PdO 的衍射峰, 这是由于表面的 Pd 颗粒数量太少。因此, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 中, 可排除 Pd/Fe₂O₃ 或 PdO/Fe₂O₃ 异质结对于 PEC 水氧化的影响。

图 3(a)为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 的 TEM 照片。HRTEM 照片(图 3(b))中清晰的晶格条纹表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 结晶性良好。0.148 和 0.252 nm 的晶格条纹分别对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(11 $\bar{2}$)和($\bar{1}$ 10)晶面。值得注意的是, 在 HRTEM 照片及相应放大的照片(图 3(d))中, 观察到周期性的氧原子缺失(水平箭头标记)。有序氧空位的周期为 1.48 nm, 对应于 10 倍的(11 $\bar{2}$)晶面间距。方向与 NBs 的 $[\bar{1}10]$ 生长方向一致。并且在图 3(c)的 FFT 图中, (10 $\bar{1}$)和(0 $\bar{1}$ 1)两个衍射斑点之间, 有 9 个由有序氧空位形成的较暗的超晶格衍射点(红色小箭头标注), 表明有序氧空位的周期是 10 倍的(11 $\bar{2}$)晶面。通过放大的 HRTEM 照片(图 3(d))中晶面间距结果(图 3(e)), 量取 4 个有序氧空位间距为 5.942 nm, 进一步证明有序氧空位的周期约 1.48 nm, 对应 10 倍的(11 $\bar{2}$)晶面。

图 4 为 Fe₃O₄ NFs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 的 TEM 照片及 SAED 图。Fe₃O₄ NFs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 均显示出片状结构。清晰的晶格条纹和单晶衍射斑点表明结晶性良好。在 Fe₃O₄ NFs 中, 有约 10 nm 的无序层, 这可能是由于退火过程中严重缺氧所致^[13]。无序层可以提高载流子浓度, 增强导电性并延长载流子扩散距离, 对光生载流子的复合具有抑制作用^[14]。重要

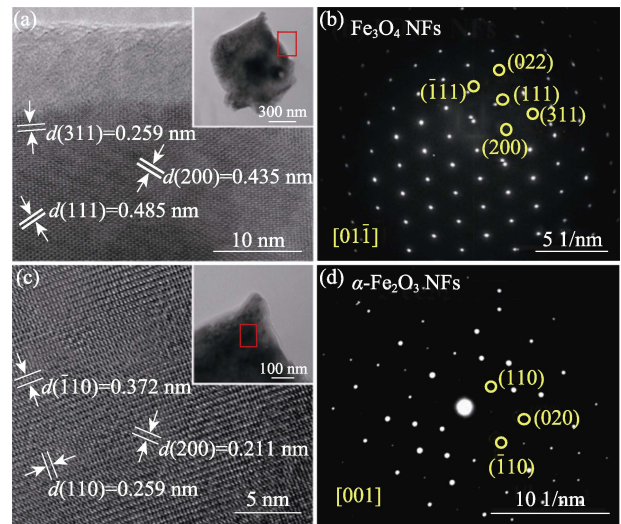


图 4 (a, b)Fe₃O₄ NFs 和(c, d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 的(a, c)TEM 照片及(b, d)选区电子衍射图

Fig. 4 (a, c) TEM images and (b, d) corresponding SAED patterns of (a, b) Fe₃O₄ NFs and (c, d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs

的是, 在 HRTEM 和相应的 SAED 图中均未观察到有序氧空位形成的调制结构和超晶格衍射斑点, 表明在 Fe₃O₄ NFs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 中未形成有序氧空位结构。

图 5(a)为光阳极的 XPS 图谱, 所有光阳极中都有较强的 Fe、O、C 信号, C 信号可归因于材料表面吸附的 CO₂ 等含碳物质。在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 中仅能观察到微弱的 Pd 信号, 这表明表面的 Pd 含量极少。Fe2p XPS 图谱(图 5(b))表明, 所有样品均含有 Fe²⁺、Fe³⁺, 这可能由于退火过程中氧分压较低, 引入氧空位后产生 Fe²⁺^[15-16]。且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs、Fe₃O₄ NFs 中 Fe²⁺/Fe³⁺峰面积比分别为 1/3.4、1/2.5、1/2, 氧空位的含量不断提高。值得注意的是, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs 相比, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 及 Fe₃O₄ NFs 的 Fe2p 结合能向低能量偏移约 0.2 eV, 这可能与样品中氧空位浓度过高有关^[17]。O1s XPS 图谱(图 5(c))能分出晶格氧(O_L)和空位氧(O_V)的峰。同样地, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 及 Fe₃O₄ NFs 的 O1s 峰向低能量偏移约 0.1 eV。此外, O_V/O_L峰面积比在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NFs、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 及 Fe₃O₄ NFs 样品中分别为 0.26、0.38、0.44, 表明随着反应过程中氧分压降低, 氧空位含量不断提高。

Pd3d XPS 图谱(图 5(d))表明 Pd 以金属态 Pd⁰和 Pd²⁺共存^[18-19]。这与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 的制备过程吻合。退火过程中, 表面的 Pd 与 O₂ 反应生成 PdO。根据热力学, 由于 Fe 氧化物(Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃)的形成能比 PdO 低, 因此 PdO 与在高温下从基底扩散的 Fe³⁺反应形成 Pd 和 Fe₂O₃, 最终 Pd 以金属态 Pd 和 PdO 的形式共同存在。

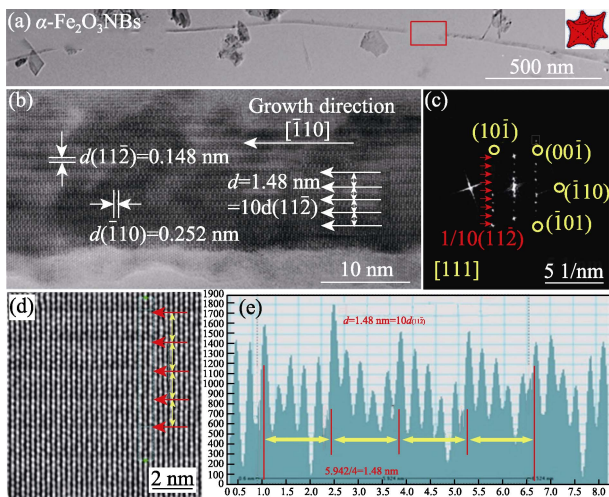


图 3 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 的明场 TEM 照片, (b)典型 HRTEM 照片((a)中方框区域)和(c)快速傅里叶变换(FFT)图, (d)放大的 HRTEM 照片, (e)晶面间距测量图

Fig. 3 (a) Bright field TEM image, (b) typical HRTEM image from rectangular region in (a) and (c) corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern, (d) enlarged HRTEM image, (e) crystal plane spacing measurement of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs

图 6(a, b)为光阳极的 LSV(Linear sweep voltammetry)曲线和光电流密度对电位的一阶导数曲线。可见光下, 具有高度有序氧空位的 α - Fe_2O_3 NBs 的光电流密度最高, 在 1.6 V (vs. RHE)时达 $3.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是

α - Fe_2O_3 NFs 薄膜($1.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 2 倍。更重要的是, 其起始电位为 0.587 V (vs. RHE) (从 900 到 587 mV), 这是目前通过掺杂达到的最好性能之一。由 XPS 分析可知, α - Fe_2O_3 NBs 和 α - Fe_2O_3 NFs 表面均存在

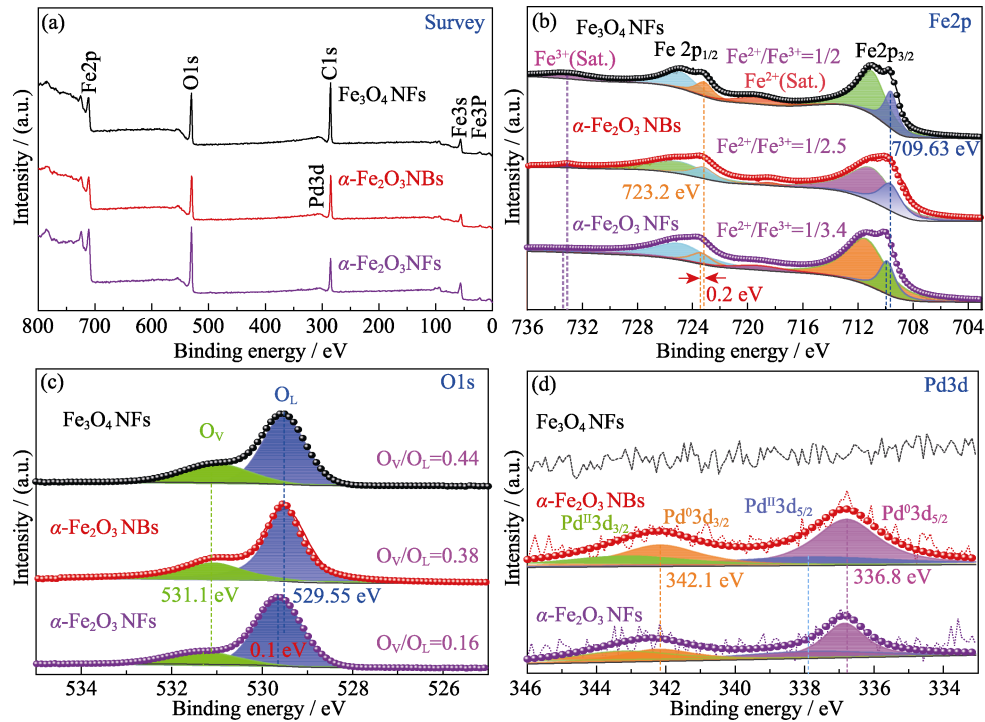


图 5 Fe_3O_4 NFs、 α - Fe_2O_3 NBs 和 α - Fe_2O_3 NFs 的(a)XPS 全谱图、(b)Fe2p、(c)O1s、(d)Pd3d 的 XPS 高分辨谱图
Fig. 5 (a) XPS survey spectrum and high-resolution (b) Fe2p, (c) O1s, (d) Pd3d spectra of Fe_3O_4 NFs, α - Fe_2O_3 NBs and α - Fe_2O_3 NFs

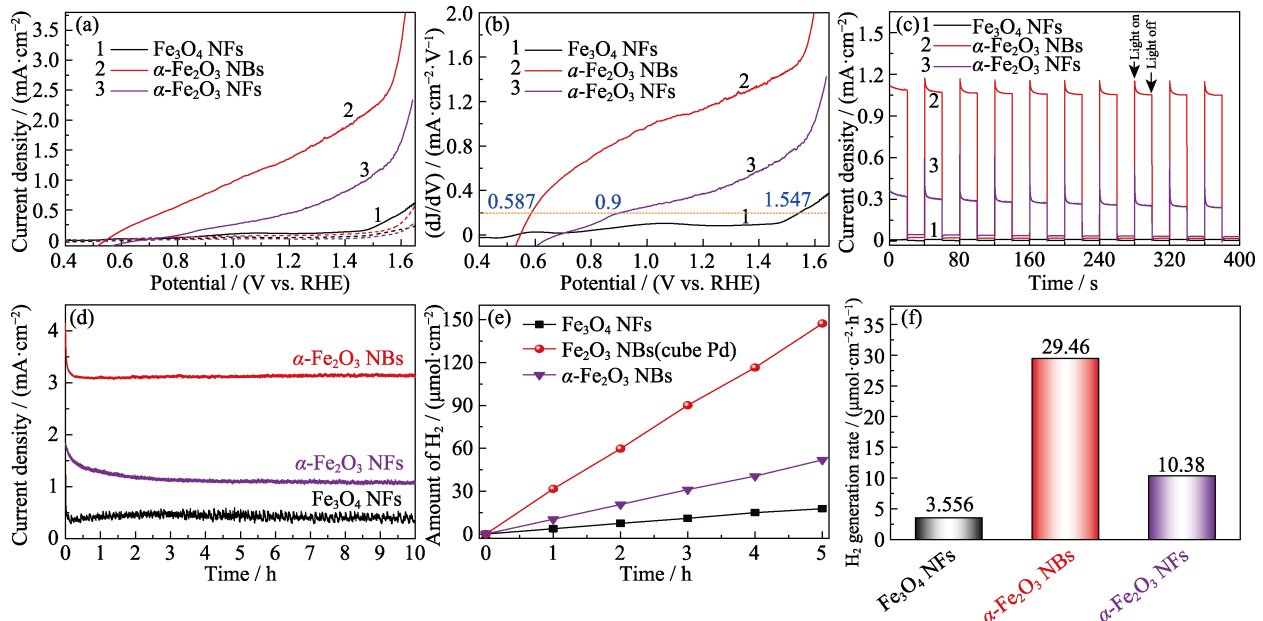


图 6 Fe_3O_4 NFs、 α - Fe_2O_3 NBs 和 α - Fe_2O_3 NFs 的(a)LSV 曲线, (b)光电流密度对电位的一阶导数曲线, (c)1.23 V (vs. RHE)的 $I-t$ 曲线, (d)1.6 V (vs. RHE)的稳定性测试, (e)光电催化产氢曲线和(f)光电催化产氢速率

Fig. 6 (a) LSV curves, (b) first-order derivatives of the photocurrent densities with respect to potential, (c) $I-t$ curves at 1.23 V (vs. RHE), (d) stability test at 1.6 V (vs. RHE), (e) PEC hydrogen production diagram and (f) the hydrogen evolution rate diagram of Fe_3O_4 NFs, α - Fe_2O_3 NBs and α - Fe_2O_3 NFs

The orange dashed line in (b) highlights the onset potential at a slope of $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{V}^{-1}$

微量 Pd, 而 α -Fe₂O₃ NBs 的 PEC 性能显著提升, 表明 Pd 残留并非主要原因; 同时, 由现有相关报道可知^[6-8], 仅仅构筑一维纳米带对 PEC 性能提升程度有限。综上分析, α -Fe₂O₃ NBs 的 PEC 性能显著提升是由于有序氧空位掺杂, 提升了光电流并降低起始电位, 加速了 PEC 水氧化反应。

与 Fe₃O₄ NFs 相比, α -Fe₂O₃ NBs 与 α -Fe₂O₃ NFs 均表现出良好的光响应性能(图 6(c))。图 6(d~f)为 1.6 V (vs. RHE) 下光阳极稳定性及光电催化产氢性能。 α -Fe₂O₃ NBs 的产氢速率可达 29.46 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 α -Fe₂O₃ NFs 的 ~3 倍。且 H₂ 逸出过程伴随着稳定的光电流密度, 表明 α -Fe₂O₃ NBs 光阳极在高效 PEC 水氧化过程中稳定性良好。

为阐明 α -Fe₂O₃ NBs 中高度有序氧空位提高 PEC 性能的机理, 进行了光吸收、载流子分离迁移等方面的研究。表面光电压测试(图 7(a))显示所有光阳极在 300~550 nm 波长范围内有光响应。 α -Fe₂O₃ NBs 呈现较强的 SPV 峰(2.1 μV), 表明有序氧空位对光生电荷分离具有促进作用。电化学阻抗图谱(图 7(b))显示 α -Fe₂O₃ NBs 具有最小的圆弧半径, 说明其阻抗较小, 更有利于空穴传输, 这是由于有序氧空位提高了表面空穴迁移速度。图 7(c)为光阳极的 Mott-Schottky 曲线, 电荷载流子浓度如式(1)所示。

$$N_d = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} (dC^{-2}/dV)^{-1} \quad (1)$$

其中, e 是电子电荷量, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为 α -Fe₂O₃ 的介电常数, dC^{-2}/dV 为 Mott-Schottky 曲线的斜率。计算得到 α -Fe₂O₃ NBs 的载流子浓度为 $1.45\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, 是 α -Fe₂O₃ NFs ($3.58\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 的 4 倍, 表明引入有序氧空位明显提高了载流子浓度。图 7(d) 为光阳极的 Tafel 曲线, α -Fe₂O₃ NBs 在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位较低, 同时斜率远小于 α -Fe₂O₃ NFs, 这表明有序氧空位可加速表面催化反应^[20]。

因此, 引入有序氧空位既提高了光电流密度, 也降低了起始电位。其性能提升的机理如图 8 所示。PEC 反应过程中, α -Fe₂O₃ NBs 内产生光生电子-空穴对。其中, 电子沿导线迁移至 Pt 电极发生 H₂O/H₂ 反应, 空穴迁移至 α -Fe₂O₃ NBs 表面发生 H₂O/O₂ 反应。引入有序氧空位可以显著提高载流子浓度, 促进光生空穴的传输, 并作为表面活性位点显著改善表面 PEC 水氧化反应速率, 有利于 H₂O/H₂ 反应的进行。

3 结论

本研究通过 Pd 催化氧化法制备了具有高度有序

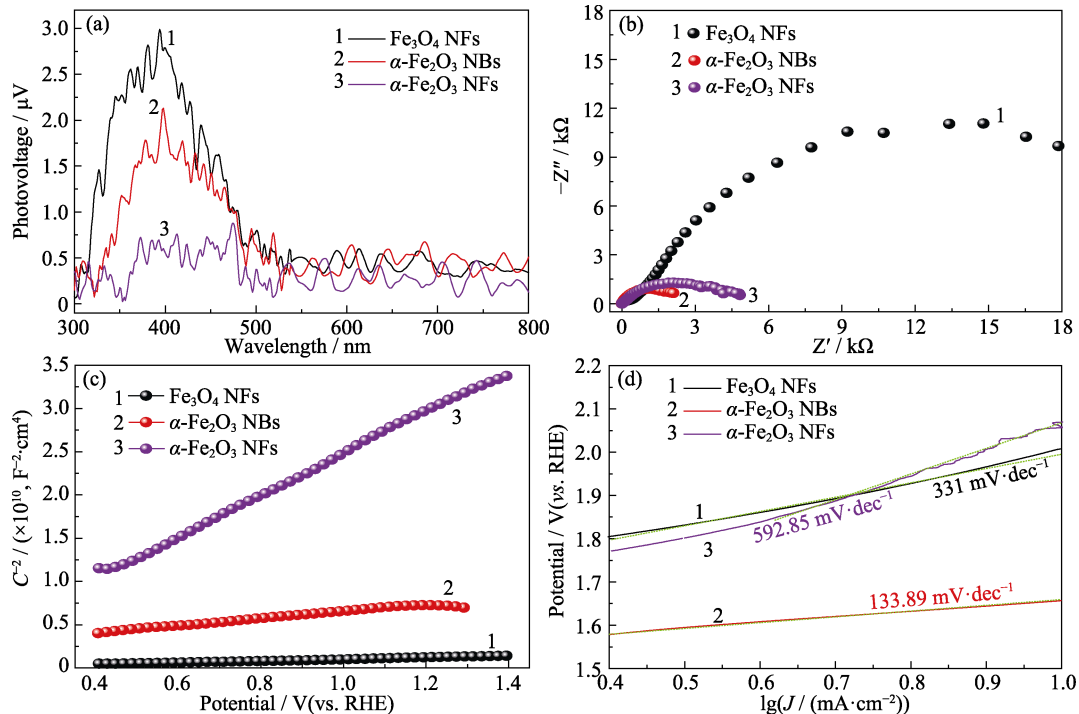


图 7 Fe₃O₄ NFs、 α -Fe₂O₃ NBs 和 α -Fe₂O₃ NFs 的(a)表面光电压曲线, (b)电化学阻抗图谱, (c)Mott-Schottky 曲线和(d)Tafel 曲线

Fig. 7 (a) Surface photovoltage diagram, (b) electrochemical impedance spectra, (c) Mott-Schottky plots, and (d) Tafel plots of Fe₃O₄ NFs, α -Fe₂O₃ NBs and α -Fe₂O₃ NFs

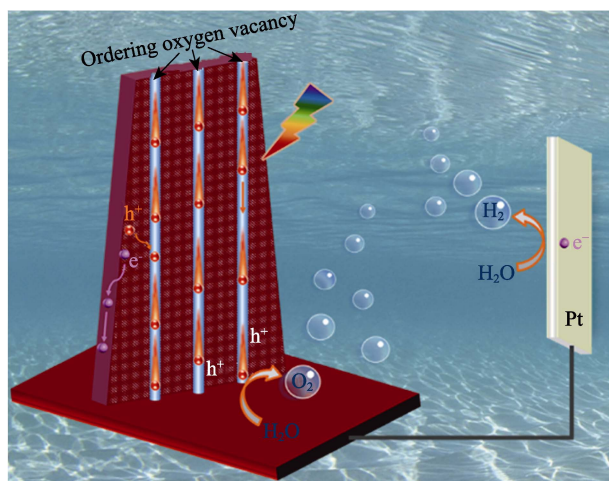


图 8 具有高度有序氧空位的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs 的光电化学分解水制氢机理示意图

Fig. 8 Schematic of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NBs containing highly ordered oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting

氧空位的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带, 有序氧空位周期为 1.48 nm, 对应于 10 倍的(11 $\bar{2}$)晶面。通过对光电转换性能进行研究, 发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带的起始电位为 0.587 V (vs. RHE), 最大光电流密度为 3.3 mA \cdot cm $^{-2}$, 产氢速率达 29.46 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的~3 倍, 这是目前通过掺杂达到的最好性能之一。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带中 PEC 性能提升可归因于引入有序氧空位, 进而提高载流子密度, 促进空穴的分离传输, 并作为表面活性位点, 显著提升了表面 PEC 水氧化反应速率。因此, 有序氧空位掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光阳极在光电催化制氢领域有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] AKIRA FUJISHIMA, KENICHI HONDA. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] LI YONG, XUE JINBO, SHENQIANQIAN, *et al.* Construction of a ternary spatial junction in yolk-shell nanoreactor for efficient photo-thermal catalytic hydrogen generation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **423**: 130188.
- [3] GAO JIAQI, XUE JINBO, JIA SHUFANG, *et al.* Self-doping surface oxygen vacancy-induced lattice strains for enhancing visible light-driven photocatalytic H₂ evolution over black TiO₂. *ACS Applied Materials & Interface*, 2021, **13**: 18758–18771.
- [4] SHEN QIANQIAN, XUE JINBO, LI YONG, *et al.* Construction of CdSe polymorphic junctions with coherent interface for enhanced photoelectrocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**: 119552.
- [5] KEVIN SIVULA, FLORIAN LE FORMAL, MICHAEL GRATZEL. Solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes. *ChemSusChem*, 2011, **4**: 432–449.
- [6] ZHANG ZHUJUN, HIROKI NAGASHIMA, TAKASHI TACHIKAWA. Ultra-narrow depletion layers in a hematite mesocrystal-based photoanode for boosting multihole water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**: 2–10.
- [7] LI CHENGCHENG, LUO ZHIBIN, WANG TUO, *et al.* Surface, bulk, and interface: rational design of hematite architecture toward efficient photo-electrochemical water splitting. *Advanced Materials*, 2018, **30**: 1707502.
- [8] HAO XIAOYAN, JIA LIXIA, HE CHENGYU, *et al.* A general strategy for the preparation of semiconductor-oxide-nanowire photoanodes. *Journal of Power Sources*, 2019, **438**: 226952.
- [9] ZHANG XUEQING, KLAVER PETER, SANTEN VAN RUTGER, *et al.* Oxygen evolution at hematite surfaces: the impact of structure and oxygen vacancies on lowering the overpotential. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**: 18201–18208.
- [10] WANG LEI, ZHU JIE, LIU XIANHU. Oxygen-vacancy-dominated cocatalyst/hematite interface for boosting solar water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**: 22272–22277.
- [11] WANG LIANZHOU, WANG ZHILIANG, MAO XIN, *et al.* Understanding the roles of oxygen vacancies in hematite based photoelectrochemical process. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**: 1030–1034.
- [12] JIN MINGSHANG, ZHANG HUI, XIE ZHAOXIONG, *et al.* Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50(34)**: 7850–7854.
- [13] ZHOU ZHONGYUAN, WU SHAOLONG, QIN LINLING, *et al.* Modulating oxygen vacancies in Sn-doped hematite film grown on silicon microwires for photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 15593–15602.
- [14] ZHANG KAN, RAVISHANKAR SANDHEEP, MA MING, *et al.* Overcoming charge collection limitation at solid/liquid interface by a controllable crystal deficient overlayer. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**: 1600923.
- [15] WANG LEI, ZHOU XUEMEI, NGUYEN TRUONG NHAT, *et al.* Plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting using Au nanoparticles decorated on hematite nanoflake arrays. *ChemSusChem*, 2015, **8(4)**: 618–622.
- [16] YI YUNAN, WU QIANBAO, WANG WEI, *et al.* In situ depositing an ultrathin CoO_xH_y layer on hematite in alkaline media for photoelectrochemical water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **263**: 118334.
- [17] CHEN DONG, LIU ZHIFENG, ZHANG SHAOCE. Enhanced PEC performance of hematite photoanode coupled with bimetallic oxyhydroxide NiFeOOH through a simple electroless method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **265**: 118580.
- [18] SHANMUGAM MANIVANNAN, SEONGHWI AN, JUWON JEONG, *et al.* Hematite/M (M=Au, Pd) catalysts derived from a double-hollow Prussian blue microstructure: simultaneous catalytic reduction of o- and p-nitrophenols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**: 17557–17570.
- [19] XU BIAO, YANG HAO, ZHOU GANG, *et al.* Strong metal-support interaction in size-controlled monodisperse palladium-hematite nano-heterostructures during a liquid-solid heterogeneous catalysis. *Science China Materials*, 2014, **57**: 34–41.
- [20] WANG LUYANG, LU YUAN, HAN NANNAN, *et al.* Suppressing water dissociation via control of intrinsic oxygen defects for awakening solar H₂O-to-H₂O₂ generation. *Small*, 2021, **17**: 2100400.