

p-n 异质结 BiVO₄/g-C₃N₄ 光阳极的制备 及其光电化学水解性能

王如意^{1,2}, 徐国良^{1,2,3}, 杨蕾^{1,2}, 邓崇海^{1,2}, 储德林⁴, 张苗⁵, 孙兆奇⁵

(1. 合肥学院 能源材料与化工学院, 合肥 230601; 2. 合肥学院 先进电池材料与技术重点实验室, 合肥 230601; 3. 长鑫存储技术有限公司, 合肥 230000; 4. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230039; 5. 安徽大学 材料科学与工程学院, 合肥 230039)

摘要: 钒酸铋(BVO)可用于光电化学(PEC)水解产氢, 但受限于其缓慢的表面水氧化动力学, 在电极表面修饰单一的析氧助催化剂达不到理想的性能。本工作在 BVO 电极表面修饰 FeNiO_x 助催化剂可以显著降低起始电压, 增强光电化学性能。此外, 沉积 g-C₃N₄ 后修饰 FeNiO_x 助催化剂得到的光电极具有更优异的性能。厚度适合的 g-C₃N₄ 纳米片与 BVO 构成 II 型 p-n 异质结, 有效抑制了光生电子空穴的复合, 促进了电极的电荷分离。电化学测试结果表明, 沉积了 g-C₃N₄ 后, 电极的电荷分离效率达到 88.2%, 比 BVO/FeNiO_x (60.6%)提升了近 1.5 倍。经过 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 协同修饰的 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极, 表面电荷注入效率达到了 90.2%, 同时, 在 1.23 V (vs. RHE)条件下光电流密度达到 4.63 mA·cm⁻², 是纯 BVO (1.86 mA·cm⁻²)的 2.48 倍。本工作为开发制备高性能光阳极提供了一种有效的策略。

关键词: g-C₃N₄ 纳米片; BiVO₄; 光电化学水解; FeNiO_x 助催化剂; p-n 异质结

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

p-n Heterostructured BiVO₄/g-C₃N₄ Photoanode: Construction and Its Photoelectrochemical Water Splitting Performance

WANG Ruyi^{1,2}, XU Guoliang^{1,2,3}, YANG Lei^{1,2}, DENG Chonghai^{1,2},
CHU Delin⁴, ZHANG Miao⁵, SUN Zhaoqi⁵

(1. School of Energy Materials and Chemical Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China; 2. Key Laboratory of Materials and Technologies for Advanced Batteries, Hefei University, Hefei 230601, China; 3. Changxin Memory Technologies, Inc., Hefei 230000, China; 4. Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230039, China; 5. School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Bismuth vanadate (BVO) can be used for photoelectrochemical (PEC) water splitting to hydrogen. However, suffering from its high charge-recombination and slow surface catalytic reaction, the PEC performance is far below the

收稿日期: 2022-07-28; 收到修改稿日期: 2022-09-25; 网络出版日期: 2022-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(61804039); 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2021A1017); 合肥学院人才科研项目(20RC35); 安徽省高校协同创新项目(GXXT-2021-013); 合肥学院研究生教育教学研究项目(2021Yjyxm01); 安徽省高校学科(专业)拔尖人才学术资助项目(gxbjZD2021085); 安徽省重点研究与开发计划(201904b11020040) National Natural Science Foundation of China (61804039); Key Project of Natural Science Research of Universities in Anhui Province (KJ2021A1017); Talent Research Fund of Hefei University (20RC35); University Synergy Innovation Program of Anhui Province (GXXT-2021-013); Graduate Education and Teaching Research Project of Hefei University (2021Yjyxm01); Academic Support Project for Academic (Professional) Top Talents in Anhui Universities (gxbjZD2021085); Key Projects of Research and Development Program of Anhui Province (201904b11020040)

作者简介: 王如意(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 445113000@qq.com

WANG Ruyi (1996-), male, Master candidate. E-mail: 445113000@qq.com

通信作者: 杨蕾, 副教授. E-mail: yleis31@163.com; 孙兆奇, 教授. E-mail: szq@ahu.edu.cn

YANG Lei, associate professor. E-mail: yleis31@163.com; SUN Zhaoqi, professor. E-mail: szq@ahu.edu.cn

expectation, and the modification of the co-catalysts only on the electrode cannot overcome this disadvantage. Here, we report FeNiO_x cocatalyst decorated on the BVO photoanode, which can restrict the onset potential and improve the PEC performance. Moreover, a more effective dual modified-BVO photoanode is formed, with the loading of g-C₃N₄ before decoration of FeNiO_x cocatalyst. The type-II p-n heterojunction composed by g-C₃N₄ nanosheets and BVO, can inhibit recombination of photogenerated charge, and promote the separation of charge effectively at the electrode. Results show that the charge separation efficiency of the electrode reaches 88.2% after the insertion of g-C₃N₄, which is nearly 1.5 times that of BVO/FeNiO_x (60.6%). Moreover, surface charge injection efficiency of the dual-modified BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x electrode reaches 90.2%, while the current density reaches 4.63 mA·cm⁻² at 1.23 V (vs. RHE). This work provides a facile approach to develop high performance photoanodes for PEC water splitting.

Key words: g-C₃N₄ nanosheets; BiVO₄; PEC water splitting; FeNiO_x co-catalyst; p-n heterojunction

随着环境污染和能源危机问题日益突出, 人们迫切需要一种可再生、无污染和低碳的新能源, 代替传统的化石能源。氢能的能量密度高且燃烧产物为水, 是最具前景的新能源之一^[1]。光电化学(PEC)水解可直接利用太阳能获取氢气, 已成为新能源领域的研究热点。多种半导体材料可以用于光电化学水解研究, 包括 Fe₂O₃^[2]、TiO₂^[3]、BiVO₄^[4]、Cu₂O^[5]和 CuBiO₄^[6]等。其中, n 型单斜 BiVO₄ (BVO)具有与太阳光谱匹配良好的能带间隙, 可见光下的光电催化活性较好, 能够有效地进行水分解, 应用前景广阔^[7]。但是, BVO 的应用仍然受限于其电子转移效率低、水氧化动力学慢、载流子迁移率低等缺陷。到目前为止, 已有的解决方法包括元素掺杂^[8]、半导体复合构建异质结^[9]以及助催化剂修饰^[10]等。

具有可逆氧化还原性质的 VIII 金属(Fe, Co, Ni)氧化物或氢氧化物, 被广泛用于水氧化的析氧助催化剂(OEC), 可以加速光阳极表面的空穴转移, 提高水解动力学。在 BVO 表面负载 OEC 也是加速表面电荷催化动力学的有效方法之一^[11]。Feng 等^[12]首次将具有双金属活性位点、超薄结构和丰富氧空位的尖晶石结构 NiCo₂O₄ 纳米片修饰在钼掺杂的 BVO 光阳极上用于 PEC 水氧化, 由于双金属的价态转变可将空穴导出, 增加了活性位点, 进而提高催化活性, 光电流密度达到 4.50 mA·cm⁻²。Zhang 课题组^[13]更是将 NiFeO_x 负载在硼处理过的 BVO 上, 大大提高了 BVO 电极的 PEC 性能, 电流密度达到 5.22 mA·cm⁻²。在最近的研究中, Lu 等^[14]首次利用深度共晶溶剂(DES) 破坏 BVO 的 Bi₈ 单元, 浸出 Bi 原子后, 形成铋空位(Bi_{vac}), 除了有电子结构调制作用外, 还能有效改善电荷传输特性, 通过进一步加载助催化剂来提高电荷转移效率, 在 1.23 V (vs. RHE)下的光电流密度达到 4.5 mA·cm⁻²。

虽然 BVO/OEC 光阳极实现了较高的电流密度,

但 BVO 严重的电荷复合仍然是 PEC 水氧化的障碍。在 BVO 与 OEC 之间插入抑制电荷复合的电荷转移层, 可以为电荷传输提供更有效的途径, 降低复合速率。解决这一缺陷的方法较多, 由 n 型 BVO 与 p 型半导体耦合构建 p-n 异质结产生内置电场, 有望提高电荷分离效率^[15]。Zhang 等^[16]首先证明了在 BVO 光阳极和传统 OEC 层之间插入 p 型 BP 纳米片可以实现超快速的空穴提取。BP/BVO 异质结构形成了一个内置的 p/n 电场, 空间电荷区导致 BP 纳米片的能级向上移动, 涂上 OEC 层(NiOOH)后, 界面带边能量驱动空穴从 BVO 到 NiOOH 表面, 实现了高效的水氧化, 光电流密度为 4.48 mA·cm⁻², 达到 BVO 的 1.5 倍。作为一种典型的 p 型非金属半导体, 石墨层状结构的石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 具有能带隙合适(2.8 eV)、热化学稳定和无毒的优点, 被广泛应用于光电催化制氢^[17]。然而, 在三维 g-C₃N₄ 内, 电荷转移困难, 导致严重的电荷复合。而二维 g-C₃N₄ 纳米片由于没有中间层, 光生空穴可以存储在其价带上用于水氧化, 能有效转移电荷并抑制表面电荷复合^[18]。Wang 课题组^[19-20]证实由 g-C₃N₄ 构成的超薄异质结构中, 超薄 g-C₃N₄ 可以有效分离载流子, 延长载流子寿命。这说明将二维 g-C₃N₄ 纳米片负载在光阳极上构建 p-n 异质结是一种提高 PEC 性能的有效方法。

本研究为了解决 BVO/FeNiO_x 严重的电荷复合问题, 先在 BVO 表面沉积二维 g-C₃N₄ 纳米片, 构建 p-n 异质结, 再将 FeNiO_x 负载在异质结表面制备 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极。与单一修饰的 BVO/OEC 光阳极相比, g-C₃N₄ 和 BVO 之间构建了 p-n 异质结, 形成了内建电场, 驱动体内空穴快速转移到光阳极/电解质界面, 可以有效抑制表面电荷复合。并在 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 的协同修饰下光阳极具有优异的界面氧化动力学和电荷分离效率。

1 实验方法

如图 1 所示, 使用电化学工作站三电极系统, 以氟掺杂氧化锡玻璃(FTO)为工作电极, 电沉积制得 BiOI 电极。将乙酰丙酮氧钒溶液滴涂在 BiOI 电极表面并烘干, 退火得到 BiVO_4 电极(BVO)。将煅烧得到的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过酸化、氧化、超声剥离合成二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 将其分散在异丙醇溶剂中, 通过浸泡法负载在 BVO 表面制备 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 光阳极, 随后在 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 上电沉积一层 FeNiO_x 催化剂, 制得 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 光阳极。详细制备过程见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构表征

为了研究不同催化剂合成的晶格结构, 对不同电极 BVO , BVO/FeNiO_x , $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$

进行 X 射线衍射(XRD)分析, 如图 2(a)所示。除 FTO 中的 SnO_2 外, XRD 谱图中的衍射峰均来自单斜 BVO (JCPDS#14-0688)^[15]。所有 BVO 基光阳极薄膜均结晶度良好, 表明 450°C 煅烧后 BiOI 完全转化为 BVO 。 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极的 XRD 谱图与 BVO 基本相同, 由图 S1 的 XRD 谱图可知合成了高纯度的二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(JCPDS#87-1526)^[18]。造成这一现象的原因可能是因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载较少而导致信号较弱。 BVO/FeNiO_x , $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 复合电极的 XRD 谱图与 BVO 和 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 电极也基本相同, 说明 FeNiO_x 助催化剂可能以非晶的形式存在^[21]。

傅里叶变换红外光谱图(FT-IR, 图 2(b))中, 除了纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 外, 复合电极在 740 cm^{-1} 的峰属于 BVO 的 V-O 键, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 和 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 光阳极在 806 、 1230 、 1330 、 1570 和 1630 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CN 杂环^[22]。

采用扫描电镜(SEM)表征不同电极的表面形貌(图 3)。电沉积 BiOI 纳米片煅烧成的 BVO 电极表面

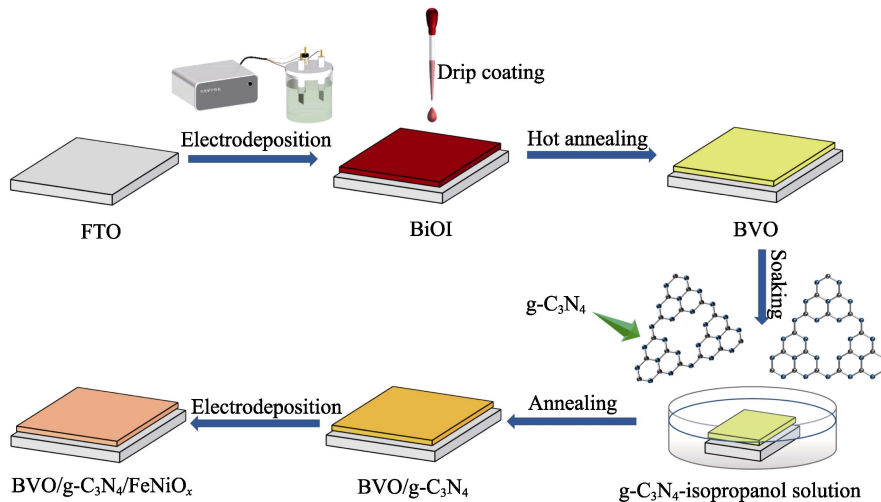


图 1 BVO 及其复合电极的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation for BVO and its composite electrode

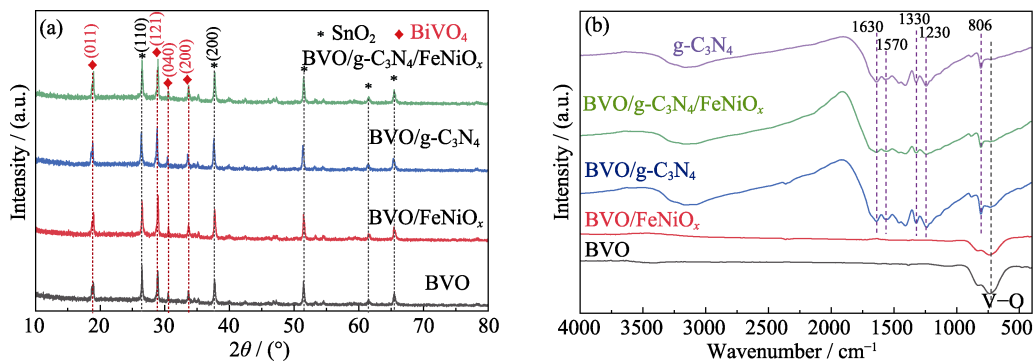


图 2 不同光阳极的(a) XRD 谱图和(b) FT-IR 谱图

Fig. 2 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns and (b) Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of different electrodes

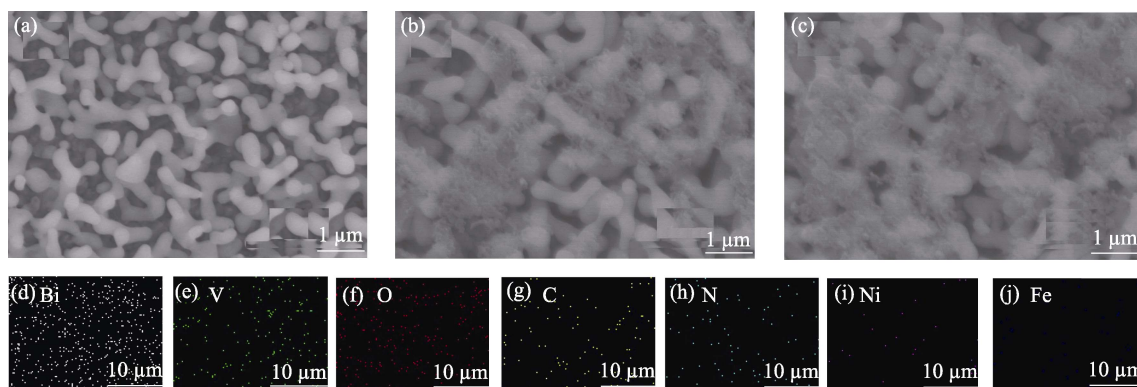


图 3 (a) BVO, (b) BVO/g-C₃N₄, (c) BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的 SEM 照片及(d-j)BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的 EDS 能谱
Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) images of (a) BVO, (b) BVO/g-C₃N₄, (c) BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x, and (d-j) energy dispersive spectrometer (EDS) mappings of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x

是多孔的纳米颗粒形貌(图 3(a)), 补充材料图 S3 中纯 g-C₃N₄ 通过超声逐步剥离出二维片状结构, 然后浸泡法制得 BVO/g-C₃N₄ 电极, 如图 3(b), 相比于 BVO 电极, 表面出现絮状 g-C₃N₄ 纳米片。BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极的形貌(图 3(c))与 BVO/g-C₃N₄ 电极没有明显差异。为了进一步验证 g-C₃N₄ 以及 FeNiO_x 分布, 对 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 进行元素能谱(EDS)表征, 如图 2(d-j)所示。其中 C 和 N 分布在 BVO/g-C₃N₄ 光阳极的整个区域, 占比较高, Fe、Ni 元素也同样均匀分布在整个区域, 占比较低, 证明 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 成功负载在光阳极表面, SEM 中观察不到 FeNiO_x 可能是由于结构过薄。BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极薄膜的厚度约为 1 μm (图 S4)。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的化学成分和价态。XPS 全谱(图 4(a))中, BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极含有 Bi、V、O、C、N、Fe、Ni 七种元素, 与 EDS 谱图一致。图 4(b-h)分别为 Bi4f、V2p、O1s、C1s、N1s、Ni2p 和 Fe2p 的高分辨谱图。图 4(b)中, 163.4 和 158.5 eV 处的拟合峰分别对应 BVO 的 Bi4f_{5/2} 和 Bi4f_{7/2}。图 4(c)在 523.5 和 515.8 eV 处是 V2p_{1/2} 和 V2p_{3/2} 对应的两个拟合峰。O1s 的 XPS 结果如图 4(d)所示, 529.1 eV 处的拟合峰归属于晶格氧, 531.2 eV 处的拟合峰归属于氧空位, 532.2 eV 处的拟合峰归属于化学吸附或解离氧。C1s 光谱(图 4(e)) 在 288.4 和 284.8 eV 处出现了两个拟合峰, 这对应碳氮化物常见的 sp² 键合碳(N-C=N)和石墨碳(C-C)^[23]。在图 4(f)中, N1s 光谱拟合为三个峰(398.8、399.9 和 401.8 eV), 分别归属于 g-C₃N₄ 的 C=N-C、C-(N)₃ 和 C-N-H^[24]。图 4(g, h)中, 875.5 和 856.0 eV 处出现的两个峰分别对应 Ni2p_{1/2} 和 Ni2p_{3/2}; 以及 723.5 和 709.0 eV 处的两个峰分别对应 Fe2p_{1/2} 和 Fe2p_{3/2}^[25]。XPS 测试结果证

明光阳极成功复合了 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x。

2.2 光电化学性能研究

图 5(a)的莫特-肖特基(M-S)曲线中 BVO 是典型的 n 型半导体^[10], 图 5(b)的 M-S 曲线中纯 g-C₃N₄ 电极具有 p 型半导体特征^[26], 所以 BVO/g-C₃N₄ 复合材料可形成 p-n 异质结, 有利于空穴传输, 从而有效抑制光生电荷复合。虽然负载 g-C₃N₄ 显著改善了电荷分离, 但是光电极的光电流密度仍不理想。因此, 在电极表面复合一层 FeNiO_x 催化剂, 通过加速空穴转移到电解液进行 PEC 水氧化, 进一步促进水氧化动力学的同时也增强其稳定性^[27]。

图 6(a)为 BVO、BVO/g-C₃N₄、BVO/FeNiO_x、BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极的线性扫描伏安法(LSV)曲线。在无空穴捕获剂的情况下, 以 0.1 mol/L 硼酸钾为电解液, 测得 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的 PEC 水氧化光电流高达 4.63 mA·cm⁻² (1.23 V (vs. RHE)), 是 BVO/FeNiO_x (3.55 mA·cm⁻²)的 1.30 倍, BVO/g-C₃N₄ (3.41 mA·cm⁻²)的 1.35 倍, 纯 BVO (1.86 mA·cm⁻²)的 2.48 倍。负载了 FeNiO_x 催化剂后光电流明显提升, 尤其是在低偏压条件下, 这是由于 FeNiO_x 里的 Fe、Ni 两个元素通过价态转化(Fe²⁺(Ni²⁺)→Fe³⁺(Ni³⁺)→Fe²⁺(Ni²⁺))将电极表面的空穴快速转移到电解液中, 从而改善水氧化动力学。Kim 等^[28]指出, BVO 和 OEC 材料之间的界面屏障会阻碍空穴迅速转移到电解液表面, 因此在 NiOOH 和 BVO 之间插入 FeOOH 作为空穴传输层, 以促进空穴转移。针对这一缺陷, 在 BVO 和 FeNiO_x 层之间负载厚度合适的二维 g-C₃N₄ 纳米片, 与 BVO 形成 p-n 异质结就可以很好地解决光生电子和空穴分离效果差的缺陷。Butler 曲线(图 6(b))是对 LSV 曲线进行平方处理, 从而得到更精确的光电流起始位点。BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极的起始电位相对于 BVO 负移了 480 mV, 证明

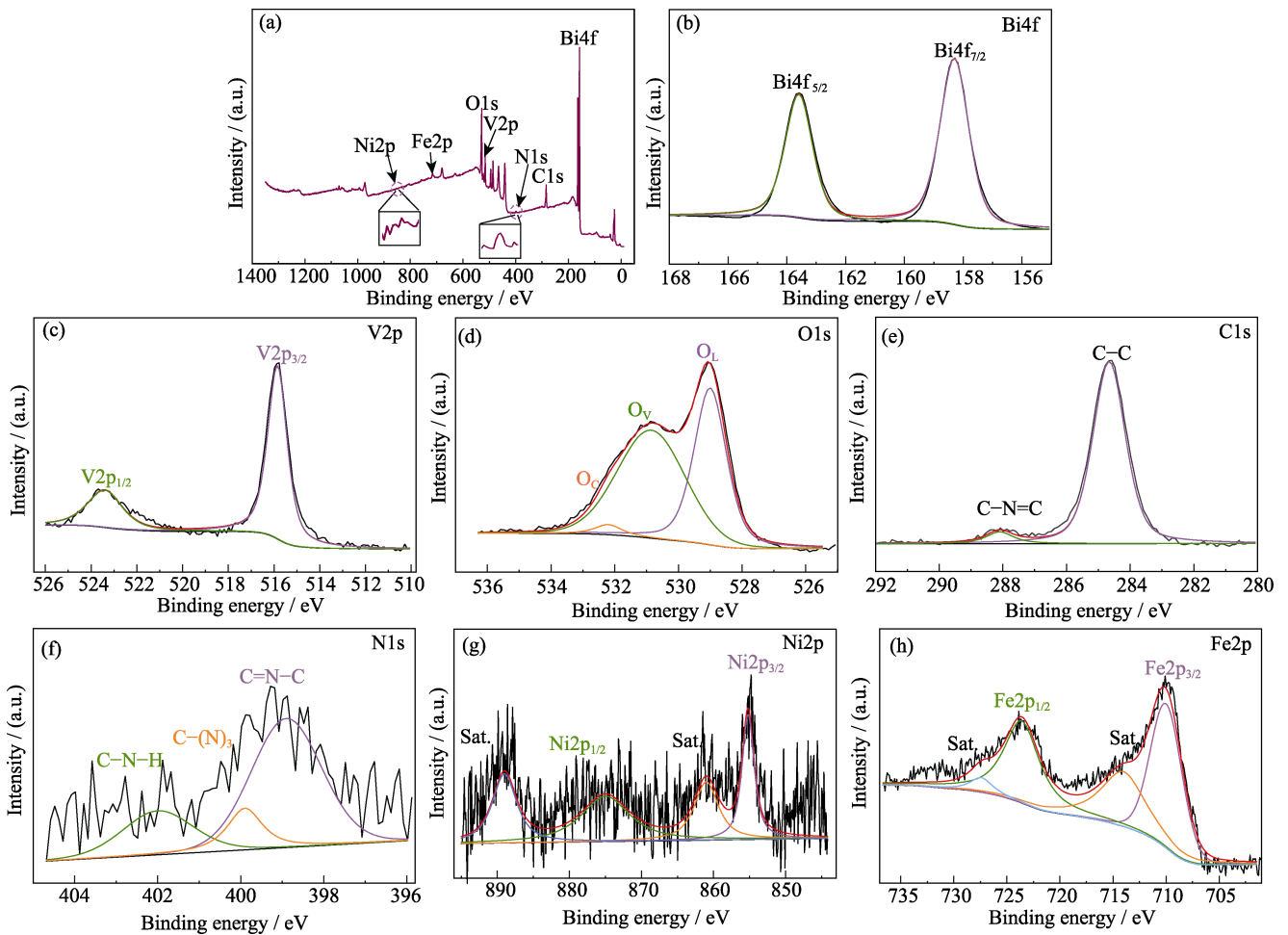


图 4 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的 XPS 谱图

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra (XPS) of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x photoanode

(a) Total survey and (b) Bi4f, (c) V2p, (d) O1s, (e) C1s, (f) N1s, (g) Ni2p, (h) Fe2p high resolution spectra

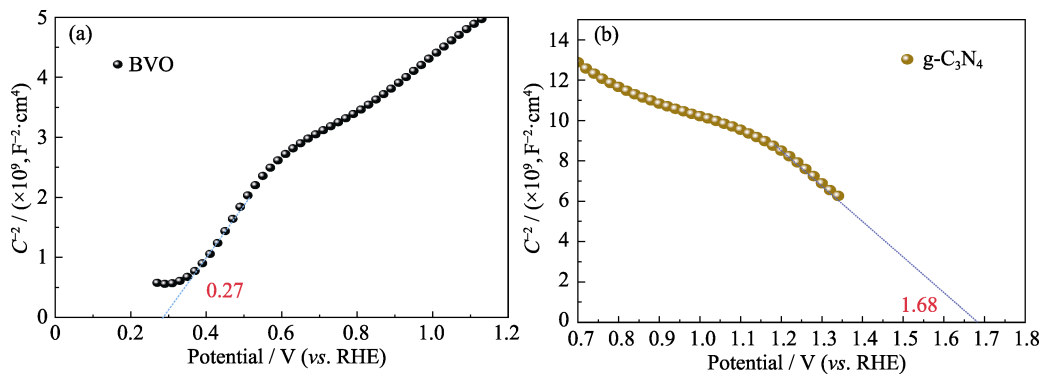


图 5 (a) BVO 和 (b) g-C₃N₄ 电极的莫特-肖特基(M-S)曲线

Fig. 5 Mott-Schottky (M-S) curves of (a) BVO and (b) g-C₃N₄ electrodes

g-C₃N₄ 促进了光生电子-空穴分离, 从而增强光电化学催化性能^[29]。

为了进一步研究样品的催化活性, 测量了 BVO、BVO/g-C₃N₄、BVO/FeNiO_x、BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极在黑暗环境下的 LSV 曲线。如图 6(c)所示, 复合 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 层后, 暗电流向负方向偏移, 可以获得更低的过电位和更大的水氧化电流密度, 这

是由于异质结和助催化剂可以促进电荷分离以及将空穴加速注入电解液中, 可以增加活性位点以及增强光催化活性^[12]。除此之外, 对电极进行开路电压 (OCP)测试(图 6(d)), 在开灯的瞬间, 半导体产生光生电子-空穴, 空穴在光阳极表面聚集, 电子通过外部电路传输到对电极的铂片上, 则在两个电极间产生了由光驱动的光电压。光电压越大则催化活性和催

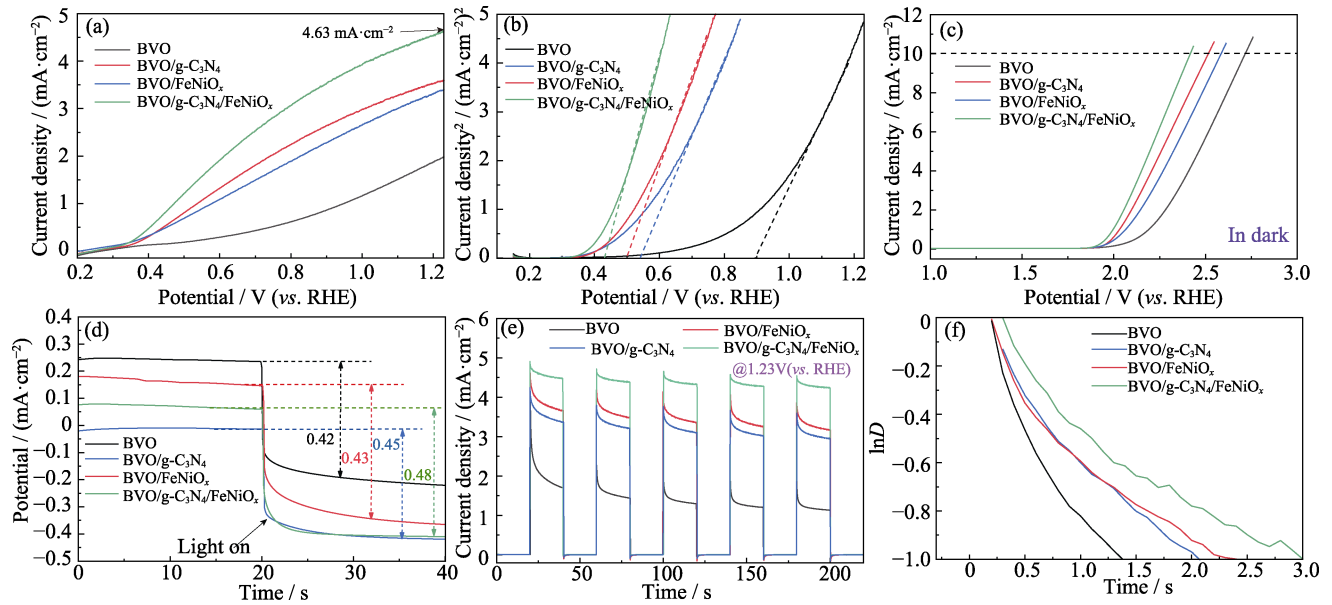


图 6 不同光阳极的光电化学性能

Fig. 6 Photoelectrochemical performance of different photoanodes

(a) Linear sweep voltammetry (LSV) curves under illumination and (b) corresponding Butler curves; (c) LSV curves in the dark; (d) Open circuit potential (OCP) curves; (e) $I-t$ curves at 1.23 V (vs. RHE); (f) Transient decay time curves

Colorful figures are available on website

化驱动力则越强。图中可以看出, 各个电极的光电压大小为 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ (480 mV) > BVO/FeNiO_x (450 mV) > $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ (430 mV) > BVO (420 mV), 由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 FeNiO_x 协同催化的电极有最强的催化动力学。

在暂态光照、1.23 V (vs. RHE) 条件下, 通过电流-时间 ($I-t$) 曲线研究了光阳极的光响应能力 (图 6(e))。5 次开/关循环过程中, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 光阳极的光电流密度保持最高。 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 的平稳光电流相比光照瞬间光电流峰值的下降幅度最小, 表明增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 FeNiO_x 层可以显著抑制光生电荷复合。为了进一步验证, 对 $I-t$ 曲线计算后得到光电流瞬态响应参数 D 的对数图 $\ln D$, 通过拟合载流子衰减时间 (τ) 揭示电子-空穴对复合率^[18], 如公式(1)。

$$D = (I_t - I_s) / (I_m - I_s) \quad (1)$$

式中, I_t 为 t 时刻的光电流 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), I_s 为稳态光电流 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), I_m 为光照时的尖峰光电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。 τ 定义为 $\ln D = -1$ 的时间 (s)。图 6(f) 中, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 的 τ 最长, 这是因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 FeNiO_x 的共同作用延缓了 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 的载流子复合。

通过紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱研究电极的光学性质 (图 7(a))。负载催化剂前后的光阳极的吸收边约为 515 nm, 与文献[30]报道一致。图 S6 中复合后的电极的光吸收效率 (Light harvesting efficiency,

η_{abs}) 稍有增强^[30], 表明负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 FeNiO_x 催化剂对光吸收的贡献并不显著, 光吸收效率并不是光电催化性能提升的主要原因。从图 7(b) 的 Tauc 曲线的截距可知, 所有光电极的带宽均为 ~ 2.50 eV, 表明 BVO 的带隙宽度不受 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 FeNiO_x 影响。

在原有的 0.1 mol/L 硼酸钾的电解液中加入 0.2 mol/L Na_2SO_3 作为空穴捕获剂, 测试光阳极的 LSV 曲线。因为 Na_2SO_3 氧化具有快速的空穴注入动力学^[31], 即光激发分离的空穴 (h^+) 捕获率为 100%, 所以在电解液中存在 Na_2SO_3 的条件下光电流能真实反映电极的电荷分离数量。图 7(c) 中 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 光电流密度高于 BVO, 由于吸光效率改变很小, 可忽略不计, 所以认为产生的光生电子-空穴数量大致相同, 这说明 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ 的电荷分离活性较好。光生电荷的体电荷分离效率 (η_{sep}) 如公式(2)所示^[18]。

$$\eta_{\text{sep}} = (J_{\text{Na}_2\text{SO}_3} / J_{\text{abs}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, $J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ 为在含 Na_2SO_3 空穴捕获剂情况下测得的光电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), J_{abs} 为最大理论电流 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 由电极对光的吸收积分得到。图 7(d) 中, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ (88.2%) 和 $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4$ (80.2%) 电极的 η_{sep} 明显高于 BVO/FeNiO_x (60.6%) 和 BVO (50.5%), 其中, $\text{BVO/g-C}_3\text{N}_4/\text{FeNiO}_x$ 的 η_{sep} 是 BVO/FeNiO_x 的 1.5 倍, 表明负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以有效提高电极的 η_{sep} ^[32], 而 FeNiO_x 催化剂对 η_{sep} 的促进并不明显。光阳极的表面电荷注入效率 (η_{inj}) 如公式(3)。

$$\eta_{\text{inj}} = (J_{\text{H}_2\text{O}} / J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}) \times 100\% \quad (3)$$

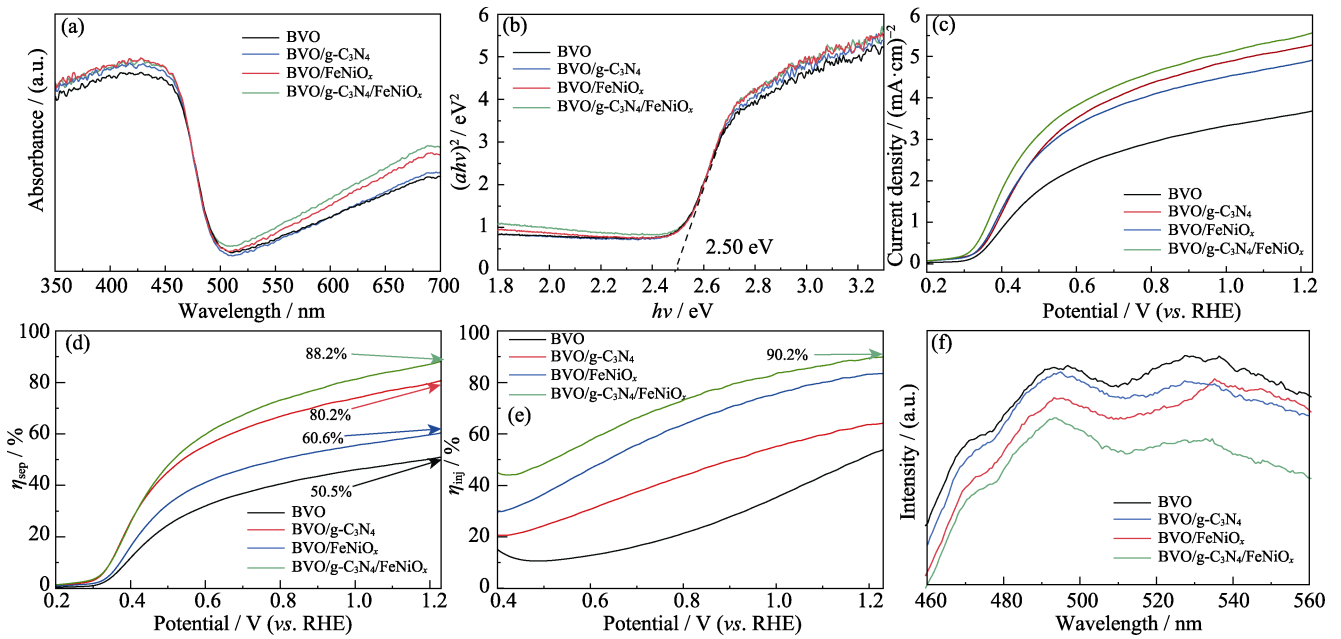


图 7 不同光阳极的(a) UV-Vis 图谱, (b) Tauc 曲线, (c) 电解液含 Na₂SO₃ 的 LSV 曲线, (d) η_{sep} , (e) η_{inj} 和 (f) PL 光谱

Fig. 7 (a) Ultraviolet and visible (UV-Vis) spectra, (b) Tauc curves, (c) LSV curves with Na₂SO₃ in electrolyte, (d) bulk charge separation efficiency (η_{sep}), (e) surface charge injection efficiency (η_{inj}), and (f) photoluminescence (PL) spectra of different photoanodes

Colorful figures are available on website

式中, $J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ 和 $J_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为在含和不含 Na₂SO₃ 空穴捕获剂情况下测得的光电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。如图 7(e) 所示, 在 1.23 V (vs. RHE) 电位下, BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 和 BVO/FeNiO_x 的 η_{inj} 明显高于 BVO/g-C₃N₄ 和 BVO。这说明负载 FeNiO_x 后, 空穴更容易从电极表面注入到电解液中。电极的 η_{inj} 和 η_{sep} 说明 g-C₃N₄ 与 BVO 形成的 p-n 异质结可以促进光生电荷分离, 抑制电荷复合, 但是对表面催化动力学提升有限; 而 FeNiO_x 催化剂的作用是通过自身价态转变将薄膜电极表面更多的光生空穴注入到电解液中, 参与水氧化。g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 协同修饰后, BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的 η_{inj} 达到 90.2%, η_{sep} 达到 88.2%。

此外, 光致发光 (PL) 光谱可以为光生载流子的复合效率提供重要证据, 发射强度越高, 光生载流子的复合程度就越高^[33]。图 7(f) 为各电极在 480 nm 激发的 PL 光谱。在 460~560 nm 范围内, BVO/g-C₃N₄ 的发射强度明显低于原始 BVO, BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 发射强度又明显低于 BVO/FeNiO_x 和 BVO/g-C₃N₄。这印证了负载 g-C₃N₄ 能显著抑制光生载流子复合且在 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 的协同修饰下具有优异的电荷分离效率。

为了进一步定量研究 BVO 基电极的 PEC 性能, 测试光阳极的应用偏置光子电流效率 (ABPE)^[34], 如公式 (4)。

$$\text{ABPE} = I \cdot (1.23 - V_{\text{RHE}}) / P_{\text{light}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, I 为在偏置电压下获得的光电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), V_{RHE} 为应用偏置电压 (V), P_{light} 为入射光照强度 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。ABPE 可定量分析电极的太阳能转换效率, 由图 8(a) 可知, 在模拟 AM 1.5G 光照下, BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的最大 ABPE 为 1.35% (0.73 V (vs. RHE)), 与 BVO (0.29%)、BVO/g-C₃N₄ (0.83%) 和 BVO/FeNiO_x (0.99%) 相比明显增强。最大 ABPE 对应的电位也发生了负移, 表明较低的外加电位能最大程度地提高光激活材料的 PEC 性能^[35]。这些结果证明集成的 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极提高了用于 PEC 水分解的太阳能转换效率。

为了研究界面电荷转移能力, 测量光电极的电化学阻抗, 通过拟合电化学阻抗谱 (EIS) 的奈奎斯特曲线来比较和分析电荷转移电阻 (电极与电解液之间的界面电阻, R_{ct})^[36], 圆弧的半径越小, R_{ct} 就越小, 电荷也容易转移至电解液, 参与水氧化反应 (图 8(b))。由于异质结和助催化剂增强了电荷的界面转移, 因此, 圆弧的半径大小顺序为 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x < BVO/FeNiO_x < BVO/g-C₃N₄ < BVO, 说明 g-C₃N₄ 和 FeNiO_x 显著改善了电荷转移。

用气相色谱仪测定封闭室中氧气和氢气含量, 如图 9(a), 其中 3 h 氢气和氧气产量分别为 170 和 85 μmol 。法拉第效率 (η_{F}) 采用公式 (5) 计算。

$$\eta_{\text{F}}(\text{H}_2, \text{O}_2) = (\alpha \times n \times F) / (I \times t) \times 100\% \quad (5)$$

式中, α 是随分子产物转移的电子数, n 为产物的实

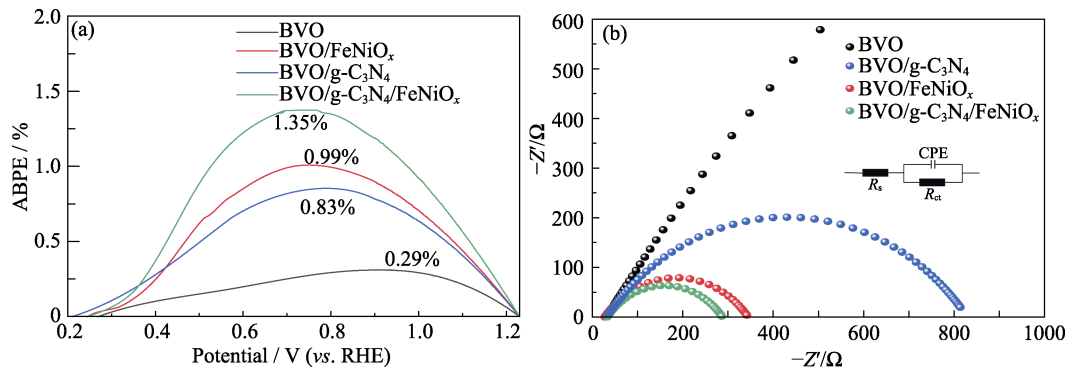


图 8 不同光阳极的(a) ABPE 和(b) EIS 谱图

Fig. 8 (a) Application bias photon-to-current efficiency (ABPE) and (b) electrochemical impedance spectra (EIS) of photoanodes
Colorful figures are available on website

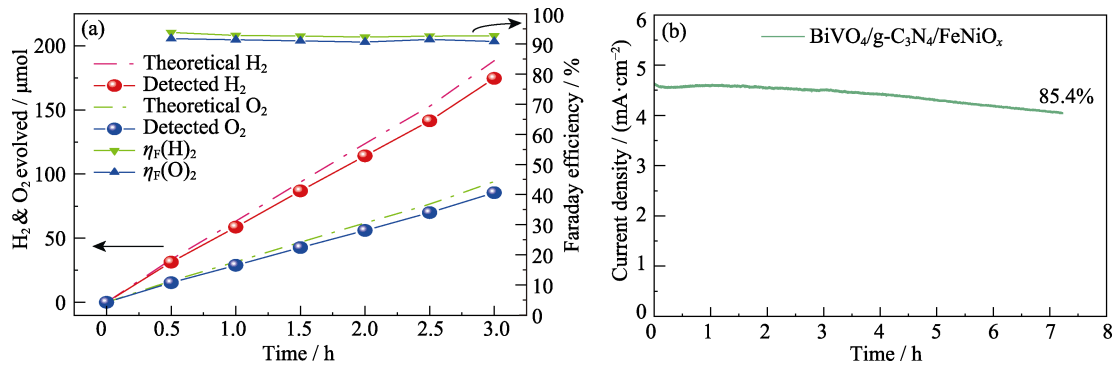


图 9 (a)气相色谱测试的 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的析氢、析氧量及法拉第效率, (b) BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的稳定性测试曲线

Fig. 9 (a) Gas evolutions detected by gas chromatography and Faradaic efficiency for BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x and (b) stability curve of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x
Colorful figures are available on website

际摩尔数, F 为法拉第常数($9645.34 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), I 为测试时记录的光电流($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), t 为测试时间(s)。最后得到氢气和氧气的法拉第效率约为 92%和 91%。

图 9(b)为 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极在 1.23 V (vs. RHE)条件下的稳定性测试结果。经过双重催化剂的协同催化, 修饰后的 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极解决了催化动力学差的缺点的同时, 也隔绝了 BVO 与电解液的接触, 起到表面钝化、防止光腐蚀

的效果。照射 7 h 后, 电极的光电流密度还能达到原来的 85.4%, 验证了电极长期工作的可行性。

超薄的 g-C₃N₄ 和 BVO 具有匹配的能带结构, 它们在太阳辐射下都能被激发产生光生电子-空穴。由图 5(a, b)的 M-S 曲线可以得到 g-C₃N₄ 和 BVO 的平带电位分别为 1.68 和 0.27 eV。基于能带理论^[37], BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极光生电荷转移机理如图 10 所示。g-C₃N₄ 和 BVO 构建了 II 型 p-n 异质结, 在 p-n

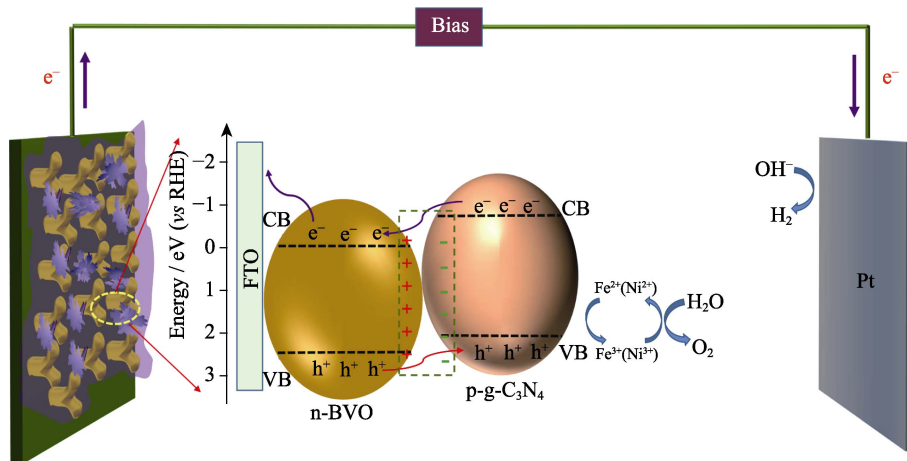


图 10 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的光生电荷转移机理示意图

Fig. 10 Schematic illustration of charge transfer for PEC water splitting

结内建电场的驱动下, 空穴从 BVO 的价带迁移到 g-C₃N₄ 的价带, 然后通过 FeNiO_x 催化剂中元素价态的转化(Fe²⁺(Ni²⁺)→Fe³⁺(Ni³⁺)→Fe²⁺(Ni²⁺))电极表面的空穴传输到电解液中, 将 OH⁻氧化成 O₂。并且由于异质结内建电场的作用, 产生的光生电子从 g-C₃N₄ 的导带转移到 BVO 的导带, 再流向 FTO, 通过外部电路转移到 Pt 对电极上, 把电解液中的 H⁺还原成 H₂。

3 结论

综上所述, 本研究通过简单的浸渍法在 BVO 表面复合一层 p 型 g-C₃N₄ 半导体材料, 构成的 p-n 异质结可以有效抑制载流子复合, 增强光生电荷分离, 电荷分离效率提升至 80.2%。进一步地, 异质结表面包覆的 FeNiO_x 催化剂, 可以缓解表面催化动力学差的问题, 同时也隔绝了 BVO 与电解液的接触, 起到了表面钝化、防止光腐蚀的效果。双重催化剂协同修饰的 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极在 AM 1.5 G 光照下的光电流密度达 4.63 mA·cm⁻² (1.23 V (vs. RHE)), 是 BVO 电极(1.86 mA·cm⁻²)的 2.54 倍。电荷分离效率达到了 88.2%, 是 BVO 电极(50.5%)的 1.75 倍。本工作为光阳极的制备提供一种新的思路与方案。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220439> 查看。

参考文献:

- [1] TAN H L, AMAL R, NG Y H. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(32)**: 16498.
- [2] YANG L, YAO C, WANG R, *et al.* Novel Fe₂O₃/TiO₂ nanosheet array films with stable hydrophobicity and enhanced photoelectrochemical performance. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **275**: 125226.
- [3] YANG L, WANG W, ZHANG H, *et al.* Electrodeposited Cu₂O on the {101} facets of TiO₂ nanosheet arrays and their enhanced photoelectrochemical performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **165**: 27.
- [4] WANG S, CHEN P, BAI Y, *et al.* New BiVO₄ dual photoanodes with enriched oxygen vacancies for efficient solar-driven water splitting. *Advanced Materials*, 2018, **30(20)**: 1800486.
- [5] XU W, JIA J, WANG T, *et al.* Continuous tuning of Au-Cu₂O Janus nanostructures for efficient charge separation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(49)**: 22246.
- [6] ZHANG Q, ZHAI B, LIN Z, *et al.* Dendritic CuBi₂O₄ array photocathode coated with conformal TiO₂ protection layer for efficient and stable photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**: 1890.
- [7] ZHU Y, REN J, YANG X, *et al.* Interface engineering of 3D BiVO₄/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(20)**: 9952.
- [8] ROHLOFF M, ANKE B, KASIAN O, *et al.* Enhanced photoelectrochemical water oxidation performance by fluorine incorporation in BiVO₄ and Mo:BiVO₄ thin film photoanodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(18)**: 16430.
- [9] BAI S, LIU J, CUI M, *et al.* Two-step electrodeposition to fabricate the p-n heterojunction of a Cu₂O/BiVO₄ photoanode for the enhancement of photoelectrochemical water splitting. *Dalton Transactions*, 2018, **47(19)**: 6763.
- [10] HE D, GAO R T, LIU S, *et al.* Yttrium-induced regulation of electron density in NiFe layered double hydroxides yields stable solar water splitting. *ACS Catalysis*, 2020, **10(18)**: 10570.
- [11] FANG G, LIU Z, HAN C. Enhancing the PEC water splitting performance of BiVO₄ co-modifying with NiFeOOH and Co-Pi double layer cocatalysts. *Applied Surface Science*, 2020, **515**: 146095.
- [12] FENG C, ZHOU Q, ZHENG B, *et al.* Ultrathin NiCo₂O₄ nanosheets with dual-metal active sites for enhanced solar water splitting of a BiVO₄ photoanode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(39)**: 22274.
- [13] ZHANG J, HUANG Y, LU X, *et al.* Enhanced BiVO₄ photoanode photoelectrochemical performance via borate treatment and a NiFeO_x cocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9(24)**: 8306.
- [14] LU Y, YANG Y, FAN X, *et al.* Boosting charge transport in BiVO₄ photoanode for solar water oxidation. *Advanced Materials*, 2022, **34(8)**: 2108178.
- [15] LI X, WAN J, MA Y, *et al.* Study on cobalt-phosphate (Co-Pi) modified BiVO₄/Cu₂O photoanode to significantly inhibit photochemical corrosion and improve the photoelectrochemical performance. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**: 127054.
- [16] ZHANG K, JIN B, PARK C, *et al.* Black phosphorene as a hole extraction layer boosting solar water splitting of oxygen evolution catalysts. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 2001.
- [17] VOLOKH M, PENG G, BARRIO J, *et al.* Carbon nitride materials for water splitting photoelectrochemical cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(19)**: 6138.
- [18] ZENG G, DENG Y, YU X, *et al.* Ultrathin g-C₃N₄ as a hole extraction layer to boost sunlight-driven water oxidation of BiVO₄-based photoanode. *Journal of Power Sources*, 2021, **494**: 229701.
- [19] WANG Q, WANG W, ZHONG L, *et al.* Oxygen vacancy-rich 2D/2D BiOCl-g-C₃N₄ ultrathin heterostructure nanosheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **220**: 290.
- [20] ZENG G, WANG X, YU X, *et al.* Ultrathin g-C₃N₄/Mo:BiVO₄ photoanode for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Power Sources*, 2019, **444**: 227300.
- [21] LIANG Z, GE X, LIU J. An amorphous FeNiO_x thin film obtained by anodic electrodeposition as an electrocatalyst toward the oxygen evolution reaction. *New Journal of Chemistry*, 2019, **43(48)**: 19422.
- [22] HOU Y, ZUO F, DAGG A P, *et al.* Branched WO₃ nanosheet array with layered C₃N₄ heterojunctions and CoO_x nanoparticles as a flexible photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Advanced Materials*, 2014, **26(29)**: 5043.
- [23] CHEN Z, LI Y, TIAN F, *et al.* Synthesis of BiVO₄/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction via a rapid and green microwave route for efficient removal of glyphosate. *Separation and Purification*

- Technology*, 2022, **287**: 120507.
- [24] WANG Y, YU D, WANG W, *et al.* Synthesizing $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction composites for superior photocatalytic redox activity. *Separation and Purification Technology*, 2020, **239**: 116562.
- [25] REDDY D A, REDDY K A J, GOPANNAGARI M, *et al.* Exposure of NiFe-LDH active sites by cation-exchange to promote photoelectrochemical water splitting performance. *Applied Surface Science*, 2021, **570**: 151134.
- [26] FENG C, WANG Z, MA Y, *et al.* Ultrathin graphitic C_3N_4 nanosheets as highly efficient metal-free cocatalyst for water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **205**: 19.
- [27] GAO R T, WU L, LIU S, *et al.* Boosting the stability of BiVO_4 photoanodes: *in situ* cocatalyst passivation and immobilization by functional fluorine anions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(10)**: 6298.
- [28] KIM T W, CHOI K S. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science*, 2014, **343**: 990.
- [29] WANG L, WU F, CHEN X, *et al.* Defective metal-organic framework assisted with nitrogen doping enhances the photoelectrochemical performance of BiVO_4 . *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4(11)**: 13199.
- [30] YUE P, SHE H, ZHANG L, *et al.* Super-hydrophilic CoAl-LDH on BiVO_4 for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **286**: 119875.
- [31] LU X, YE K H, ZHANG S, *et al.* Amorphous type FeOOH modified defective BiVO_4 photoanodes for photoelectrochemical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131027.
- [32] GAO R T, WANG L. Stable co-catalyst-free BiVO_4 photoanodes with passivated surface states for photocorrosion inhibition. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **132(51)**: 23294.
- [33] YANG J W, PARK I J, LEE S A, *et al.* Near-complete charge separation in tailored BiVO_4 -based heterostructure photoanodes toward artificial leaf. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **293**: 120217.
- [34] PAN J B, WANG B H, WANG J B, *et al.* Activity and stability boosting of an oxygen-vacancy-rich BiVO_4 photoanode by NiFe-MOFs thin layer for water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(3)**: 1433.
- [35] GAO R T, LIU S, GUO X, *et al.* Pt-induced defects curing on BiVO_4 photoanodes for near-threshold charge separation. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11(45)**: 2102384.
- [36] GAO R T, LIU X, ZHANG X, *et al.* Steering electron transfer using interface engineering on front-illuminated robust BiVO_4 photoanodes. *Nano Energy*, 2021, **89**: 106360.
- [37] ZHOU T, WANG J, CHEN S, *et al.* Bird-nest structured ZnO/TiO_2 as a direct Z-scheme photoanode with enhanced light harvesting and carriers kinetics for highly efficient and stable photoelectrochemical water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **267**: 118599.

补充材料:

p-n 异质结的 BiVO₄/g-C₃N₄ 光阳极的制备及其光电化学水解性能

王如意^{1,2}, 徐国良^{1,2,3}, 杨 蕾^{1,2}, 邓崇海^{1,2}, 储德林⁴, 张 苗⁵, 孙兆奇⁵

(1. 合肥学院 能源材料与化工学院, 合肥 230601; 2. 合肥学院 先进电池材料与技术重点实验室, 合肥 230601; 3. 长鑫存储技术有限公司, 合肥 230000; 4. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230039; 5. 安徽大学 材料科学与工程学院, 合肥 230039)

实验方法

本实验试剂均购于上海麦克林生化有限公司: 五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、碘化钾(KI)、乙酰丙酮钒(C₁₅H₂₁O₆V, VO(acac)₂)、对苯醌(C₆H₄O₂)、二甲亚砜(C₂H₆OS, DMSO)、亚硫酸钠(Na₂SO₃)、三聚氰胺(C₃H₆N₆), 本研究中使用的所有化学物质均为分析纯, 无需进一步纯化即可使用, 实验中的水均为去离子水。

1 g-C₃N₄ 纳米片的制备

将三聚氰胺置于有盖的氧化铝坩埚, 在马弗炉中以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 550 °C, 煅烧 4 h, 研磨煅烧后得到三维块状 g-C₃N₄。随后, 取 0.5 g 块状 g-C₃N₄, 溶于 5 g 浓硫酸中, 70 °C 下搅拌 1 h 后, 升温至 98 °C 搅拌 1 h 得到均匀溶液。5.4 g 氟化铵溶于 80 mL 去离子水, 将 g-C₃N₄ 溶液缓慢加入的过程中逐渐生成细小、絮状的 2D g-C₃N₄ 纳米片, 在 70 °C 下充分搅拌 1 h 后热过滤, 收集沉淀, 加入 5 mL 水放于冰水浴内搅拌 1 h, 再置于冷冻干燥机 10 h, 得到二维 g-C₃N₄ 纳米片。

2 BVO 电极的制备

BiOI 电极的制备: 3.32 g 碘化钾和 0.97 g 五水硝酸铋溶于 50 mL 去离子水, 滴入 40 μL 浓硝酸, 搅拌 30 min, 再加入 0.25 g 对苯醌搅拌至溶液透明。采用电化学工作站三电极系统, 氟掺杂氧化锡玻璃(FTO)为工作电极, 在 -0.3 V (vs. Ag/AgCl) 条件下, 电沉积 50 s, 制得 BiOI 电极。

BiVO₄ 电极的制备: 将 80 μL 0.2 mol/L 乙酰丙酮钒溶液滴在上述 BiOI 电极 (1 cm×2 cm) 表面并烘干。放入马弗炉, 以 2 °C/min 升温至 450 °C, 煅烧 2 h。退火后的样品用 1 mol/L NaOH 溶液清洗

表面过量的 V₂O₅, 最后用去离子水冲洗干净并烘干, 得到 BiVO₄ 电极, 记为 BVO。

3 BVO/g-C₃N₄ 复合电极的制备

取 100 mg 二维 g-C₃N₄ 粉末溶于 30 mL 异丙醇, 超声处理 12 h 后, 以 5000 r/min 离心 10 min, 取上清液。BVO 电极在上清液浸泡 8 h 后洗净烘干, 再放入 350 °C 马弗炉煅烧 1 h (升温速度 3 °C/min), 制得 BVO/g-C₃N₄ 复合电极。

4 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 和 BVO/FeNiO_x 电极的制备

称取 8.08 g 九水硝酸铁和 0.52 g 六水硝酸镍溶于 50 mL 去离子水, 得到 FeNiO_x 电沉积溶液。以 BVO/g-C₃N₄ 为工作电极, 利用电化学工作站以 0.6 V (vs. Ag/AgCl) 电压电沉积 240 s 制备 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 电极。BVO/FeNiO_x 电极的制备同上, 将 BVO/g-C₃N₄ 替换为 BVO 作为工作电极电沉积制备得到 BVO/FeNiO_x 电极。

5 材料的表征

采用 X 射线衍射(X-rays Diffraction, XRD, Rigku, Smart SE, CuKα 辐射)分析确定晶体结构; 采用场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, SU8010)进行形貌和能谱 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 表征; 采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Al Kα, 1486.6 eV, ESCALAB 250Xi)研究元素价态; 采用光致发光荧光光谱仪(Photoluminescence, PL) (日立, F-4500FL, 激发波长为 480 nm) 和紫外-可见吸收光谱仪 (Ultraviolet and Visible Spectrophotometry, UV-Vis, Shimadzu, UV-2550)进行光性能表征。

6 光电化学测试

采用上海辰华电化学工作站(CHI 760E)进行光

电化学性能测试, Pt 片为对电极, 光阳极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 电解液为 0.1 mol/L 的硼酸钾溶液(Potassium borate aqueous solution, pH 9.5), 300 W 氙灯模拟太阳光光源 (AM 1.5G, 功率密度 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 波长范围 380~780 nm), 在光照条件下测试电化学阻抗图谱(EIS), 以开路电压为施加电压、扫描范围为 $10^5\sim 10^{-1}$ Hz; 线性扫描伏安法(LSV) 采用 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率在光照条件下测得, 扫描范围为 0.2~1.23 V (vs. RHE); 在黑暗环境, 0.2~1 V (vs. RHE)以及 1 kHz 的条件下测试莫特-肖特基(M-S)曲线。所有电极的光电化学测试都是从玻璃面照射(背面照明)。

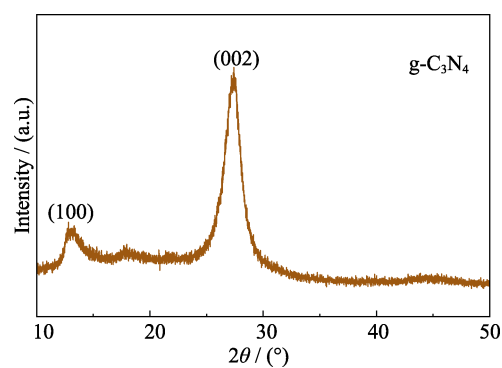


图 S1 g-C₃N₄ 纳米片的 XRD 图谱
Fig. S1 XRD pattern of g-C₃N₄ nanosheets

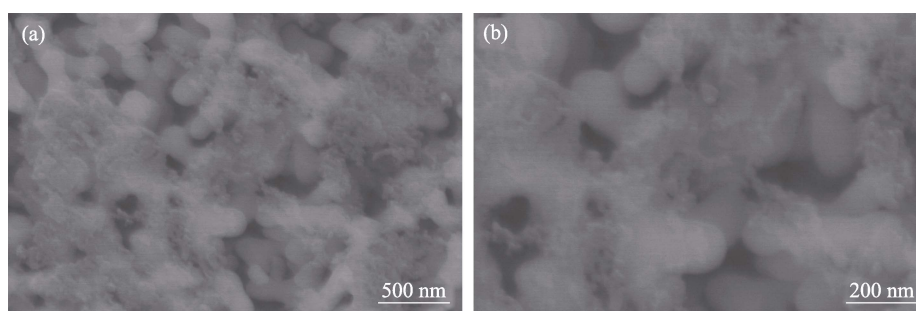


图 S2 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 光阳极的高倍率 SEM 照片
Fig. S2 High resolution SEM images of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x

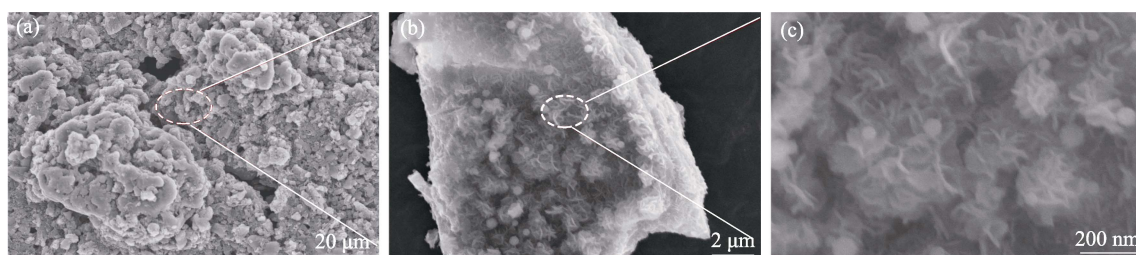


图 S3 纯 g-C₃N₄ 纳米片的 SEM 照片
Fig. S3 SEM images of pure g-C₃N₄ nanosheets

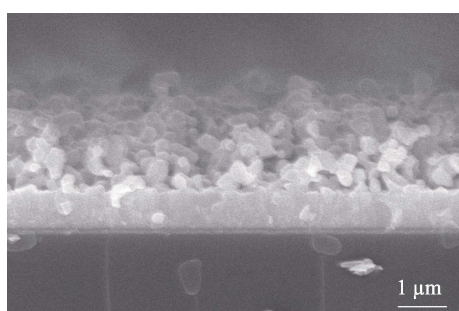


图 S4 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 的截面 SEM 照片
Fig. S4 Cross-section SEM image of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x

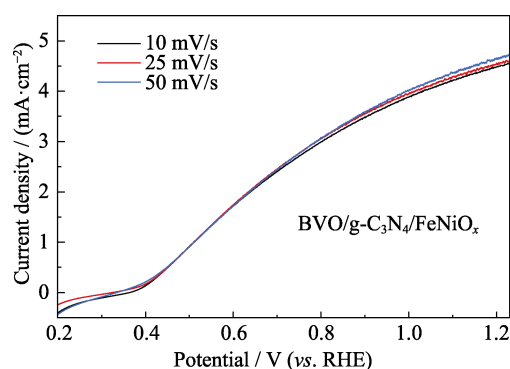


图 S5 BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x 在不同扫速的 LSV 曲线
Fig. S5 LSV curves of BVO/g-C₃N₄/FeNiO_x at different scan rates

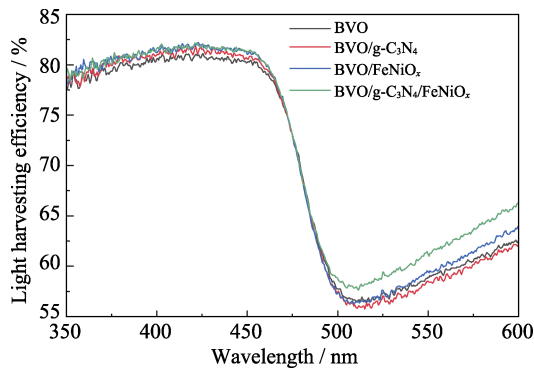


图 S6 不同光阳极的光吸收效率

Fig. S6 Light harvesting efficiency (η_{abs}) curves of different photoanodes

光吸收效率(Light harvesting efficiency, η_{abs})的计算公式为:

$$\eta_{\text{abs}} = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (\text{S1})$$

其中, $A(\lambda)$ 为吸光强度, λ 为波长(nm)。

电极的理论光电流密度(J_{abs})可以通过将光学测量值与标准太阳光谱进行积分得到, 公式如下所示:

$$J_{\text{abs}} = \int I_{\lambda}(1 - 10^{-A(\lambda)})d\lambda \quad (\text{S2})$$

其中, $A(\lambda)$ 为吸光强度, λ 为波长(nm)。 I_{λ} 是在波长(λ)的光强($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

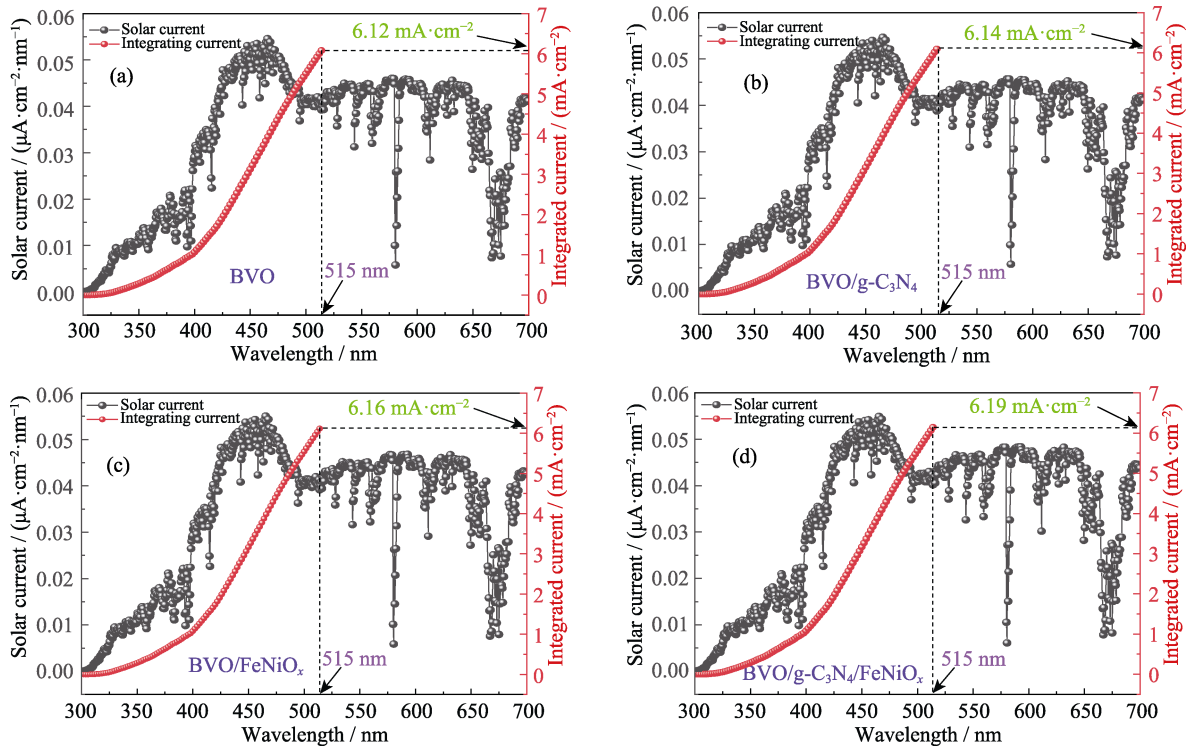


图 S7 太阳光谱积分得到各电极的理论光电流密度(J_{abs})

Fig. S7 Theoretical photocurrent density (J_{abs}) obtained with integrated solar spectrum for each electrode