

二元 ZnCo-LDH 助催化剂对 BiVO₄ 光电化学性能的促进

李 娜 王慕恒 赵 勇 姚 瑞 刘 光* 李晋平*

(太原理工大学, 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 钒酸铋(BiVO₄)是最有前景的将太阳能转化为氢能(STH)的光阳极材料之一,但其本身严重的电子-空穴复合严重影响了其实用性。本文中,我们报道了用一步电沉积法将高效的二元 ZnCo-LDH 助催化剂沉积在钒酸铋(BiVO₄)光阳极上,大大提升了钒酸铋(BiVO₄)的光吸收能力,并且加速了水氧化反应动力学,显著促进了光生空穴向半导体表面的转移,减轻了表面电荷复合。BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极在 1.23 V(vs RHE)偏压下,0.5 mol·L⁻¹ 磷酸钾(KPi)电解液中的光电流密度达到 2.85 mA·cm⁻²,是纯 BiVO₄ 的 2.59 倍,且起始电位(V_{on})从 930 mV 下降到 270 mV。BiVO₄/ZnCo-LDH 复合光阳极表现出 65%的高表面电荷分离效率(1.23 V(vs RHE)),而纯 BiVO₄ 的仅为 30%。

关键词: 钒酸铋; 光电化学性能; ZnCo-LDH 助催化剂; 电荷分离

中图分类号: O643.36; O614.2⁺1; O614.81⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)10-1773-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.218

Promotion of Photoelectrochemical Performance of BiVO₄ by Binary ZnCo-LDH Co-catalyst

LI Na WANG Mu-Heng ZHAO Yong YAO Rui LIU Guang* LI Jin-Ping*

(Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Tianyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Bismuth vanadate (BiVO₄) is one of the most promising photoanode materials for converting solar energy into hydrogen energy (STH). However, the practical application of BiVO₄ is severely hindered by the intrinsically severe electron-hole recombination. Here, we reported bismuth vanadate (BiVO₄) photoanode decorated with binary zinc-cobalt LDHs (ZnCo-LDH) co-catalyst by one-step electrodeposition method, which greatly enhances light absorption capacities of bismuth vanadate (BiVO₄), accelerates water oxidation kinetics, facilitates efficient hole transfer to the surface and reduces the surface charge recombination. The hybrid photoanode exhibited a high photocurrent density of 2.85 mA·cm⁻² at 1.23 V (vs RHE), which corresponds to a 259% increase compared to that of the pristine BiVO₄ photoanode. Furthermore, the onset potential (V_{on}) has greatly decreased from 930 to 270 mV, which displays that OER kinetics is improved upon the deposition of ZnCo-LDH. In addition, the BiVO₄/ZnCo-LDH composite photoanode showed a high surface charge separation efficiency of 65%, which is 2.17 times that of BiVO₄.

Keywords: bismuth vanadate; photoelectrochemical (PEC) properties; zinc-cobalt LDH co-catalyst; charge separation

光电化学(PEC)水分解制氢可以将丰富的太阳能转换成绿色环保的氢能,是人类利用可再生资源的重要手段,对满足世界广泛的能源需求和实现全

球可持续发展具有重要意义^[1]。自 1972 年 Honda 等^[2]发现在太阳光照射下,TiO₂ 可将水分解制得氢气和氧气,这一现象开始受到广泛关注。继而其他半导

收稿日期:2019-05-26。收修改稿日期:2019-08-30。

国家自然科学基金(No.21878204)资助项目。

*通信联系人。E-mail: liuguang@tyut.edu.cn, jpli211@hotmail.com

体材料 WO_3 ^[3], Fe_2O_3 ^[4], BiVO_4 ^[5], Cu_2O ^[6], Ta_3N_5 ^[7] 等开始被广泛研究。其中 BiVO_4 价格低廉, 具有合适的禁带宽度(~ 2.4 eV), 可以吸收大部分太阳光, 且具有合适的导带、价带位置, 被认为是最具应用前景的光阳极材料。在 AM 1.5G 光照下, 其理论最大光电流密度为 $7.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以及光能转化为氢气的理论效率(η_{SM})为 9.3%^[8]。然而, 由于 BiVO_4 的体相和表面光生电子-空穴极易复合以及它与电解质界面处缓慢的水氧化反应动力学, 导致其实际光电水解制氢效率低下, 远未能达到理论的最大值。

为解决这些问题, 通常传统的策略是通过形貌调控^[9]、元素掺杂^[10]等方法来提升 BiVO_4 的光电化学水分解性能。然而, 这些方法主要是提高了 BiVO_4 的体相电荷分离和传输效率, 在电极/电解液界面处的电荷分离效率低下和水氧化反应速率缓慢的问题不能通过以上方法有效解决。在 PEC 水分解过程中, 水的氧化过程是四电子转移反应, 较还原过程而言在动力学上更具挑战性, 被视为 PEC 水分解过程的决速步骤。因此现在流行的一种表面改性策略是在 BiVO_4 上负载析氧反应助催化剂(OECs), 加速析氧反应(OER)动力学, 从而降低表面电荷复合^[11-12]。目前, 许多贵金属基催化剂如 IrO_x , RuO_x , Au ^[13-15] 被认为是最有效的 OEC 助催化剂。然而, 高成本限制了它们的广泛应用。因此, 负载新型非贵金属助催化剂对形成高效的 BiVO_4 光阳极来说非常必要。

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, 简称 LDHs), 是一类由两种不同金属的氢氧化物组成, 微观上为层状结构的二维粘土材料。过渡金属层状双氢氧化物如镍铁双氢氧化物(NiFe-LDH)、锌钴双氢氧化物(ZnCo-LDH)、钴铁双氢氧化物(CoFe-LDH)、钴铝双氢氧化物(CoAl-LDH)已被广泛研究用于电化学析氧反应(OER)^[16-19]。LDH 易于以纳米结构的形式合成^[20], 以及提供各种金属物种的宽可调性等特征使得其在作为光阳极的有效助催化剂方面具

有广泛应用的潜力^[21-22]。其中, 锌钴双氢氧化物(ZnCo-LDH)作为助催化剂负载在 BiVO_4 的表面还未有过报道。

在本文中, 我们使用一种简单的电沉积方法快速地将 ZnCo-LDH 助催化剂沉积在 BiVO_4 光阳极表面。光电化学测试表明, $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ 复合光阳极的光电流密度是纯 BiVO_4 的 2.59 倍, 起始电位下降了 660 mV, 表现出优异的 PEC 水分解性能。进一步研究表明, 是表面电荷复合程度的降低以及光吸收能力的增强协同促进了 $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ 光阳极 PEC 性能的提升。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂有五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)、碘化钾(KI, 国药集团化学试剂有限公司)、乙酰丙酮氧钒($\text{VO}(\text{acac})_2$, 上海阿拉丁试剂有限公司)、二甲基亚砜(DMSO, 上海阿拉丁试剂有限公司)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 上海阿拉丁试剂有限公司)、稀硝酸、氢氧化钾(KOH, 上海阿拉丁试剂有限公司)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海阿拉丁试剂有限公司)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)。以上试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

所用仪器有场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010 型, 工作电压 3 kV), 能谱仪(EDS, 工作电压为 15 kV, IXRF SDD 2610 型), X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance 型, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长 0.154 18 nm, 管电压 30 kV, 管电流 15 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 60^\circ$), 激光拉曼光谱仪(Raman, Renishaw inVia), 紫外-可见光谱仪(UV-Vis, L650 PerkinElmer 型)。

1.2 BiVO_4 光阳极的制备

BiVO_4 光阳极的制备采用一种以前报道过的方法^[23], 具体如图 1 所示。首先, 通过恒电位沉积法在



图 1 制备 $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ 电极的流程图

Fig.1 Schematic illustration of fabrication process of $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ photoanode

FTO 导电玻璃上沉积橙红色 BiOI。采用典型的三电极体系,FTO 为工作电极(WE),Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)为参比电极(RE),铂柱为对电极(CE),沉积电压为 -0.1 V(vs Ag/AgCl),沉积时间为 2 min。然后,配制含 0.2 mol·L⁻¹ 乙酰丙酮氧钒的二甲基亚砷溶液,用移液枪将 70 μL 该溶液滴涂至 BiOI 电极(1 cm²)表面,在管式炉中 450 °C 下煅烧 2 h (升温速率 2 °C·min⁻¹),得到含 V₂O₅ 的 BiVO₄。将电极置于 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中 30 min 以除去多余的 V₂O₅,得到亮黄色的 BiVO₄ 电极。

1.3 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的制备

通过简单的恒电位沉积法在 BiVO₄ 上沉积 ZnCo-LDH 层,仍采用典型的三电极体系,将工作电极(WE)改为 BiVO₄。前驱液由 0.05 mol·L⁻¹ 六水合硝酸钴,0.05 mol·L⁻¹ 六水合硝酸锌和 1 mL 30% 的过氧化氢组成。恒电位电沉积的电压为 -0.9 V(vs Ag/AgCl),沉积时间为 50、100、200 和 400 s。电沉积后,将电极用超纯水反复冲洗并在室温下自然晾干,得到 BiVO₄/ZnCo-LDH 电极。

1.4 光电化学性能测试

所有的 PEC 测试均在普林斯顿电化学工作站 (VersaSTAT 3) 上进行,采用三电极体系。将 Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液) 作为参比电极,铂柱作为对电极,制备的样品作为工作电极(曝光面积 1 cm×1 cm)。电解液为 0.5 mol·L⁻¹ 磷酸钾(KPi)缓冲溶液(pH=7)。通过 FX300 光纤光源(100 mW·cm⁻²)模拟 AM 1.5G 太阳光照。所有 PEC 测试均采用背面照射,并且外加偏压全部转化为相对于可逆氢电极(RHE, $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.197$) 的电压。线性扫描伏安曲线(LSV)是以 10 mV·s⁻¹ 的扫描速率进行。电化学阻抗(EIS)是在 1.0 V(vs RHE)电位下,在 10⁵ Hz~0.1 Hz 的频率范围内,以 10 mV 的振幅测试的。所有光阳极的 PEC 性能还通过偏光电流效率(ABPE)、光电转换效率(IPCE, 300~620 nm)来分析说明。

莫特-肖特基曲线(Mott-Schottky)是在 10³ Hz 频率下以 10 mV 的振幅测试的。Mott-Schottky 公式(1)可用于确定供体浓度(N_d)和平带电势(V_b)。供体浓度(N_d)可用公式(2)计算出来。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d} (V - V_b - \frac{kT}{e}) \quad (1)$$

$$N_d = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \left[d \left(\frac{1}{C^2} \right) / dV \right]^{-1} \quad (2)$$

式中 C 为空间电荷电容(F·cm⁻²), k 是玻兹曼常数

(1.38×10⁻²³ J·K⁻¹), T 是绝对温度(K), e 为元电荷(1.60×10⁻¹⁹ C), ϵ 为 BiVO₄ 的相对绝缘常数(68), ϵ_0 为真空介电常数(8.85×10⁻¹² F·m⁻¹), V 为光阳极的应用偏压。

最后,在含 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₃(作为空穴清除剂最大程度地抑制光阳极表面电荷复合) 的 0.5 mol·L⁻¹ KPi 溶液中进行 LSV 测试,得到的光电流密度曲线即为 $J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$; J_{abs} 是用半导体吸收光谱计算出的理论吸收光电流,其中, BiVO₄ 的理论吸收光电流(J_{abs})为 7.6 mA·cm⁻²[8],通过公式(3)以确定 BiVO₄ 的体相电荷分离效率(η_{bulk});用不含 Na₂SO₃ 的 0.5 mol·L⁻¹ KPi 溶液进行 LSV 测试,得到的光电流密度曲线即为 $J_{\text{H}_2\text{O}}$,由公式(4)可计算出表面电荷分离效率(η_{surface})。此外, BiVO₄ 光阳极的光电流密度(J_{PEC})可以通过公式(5)计算出来。

$$\eta_{\text{bulk}} = \frac{J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{J_{\text{abs}}} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{surface}} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} \quad (4)$$

$$J_{\text{PEC}} = J_{\text{abs}} \eta_{\text{bulk}} \eta_{\text{surface}} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 光阳极结构表征

首先探究了 ZnCo-LDH 在不同沉积时间(50、100、200、400 s)下对 BiVO₄/ZnCo-LDH 形貌的影响。如图 S1(Supporting information)所示,沉积时间为 50 s 时, ZnCo-LDH 的沉积量比较少;随着沉积时间的延长, ZnCo-LDH 越来越致密,沉积时间为 400 s 时,有过于严重的团聚现象,完全堵住了 BiVO₄ 的多孔形貌。从图 S2 的 LSV 曲线也可以看出,沉积时间为 400 s 时的光电流密度是最低的,这进一步说明过于致密的 ZnCo-LDH 层对光电流密度并无促进作用。且电沉积时间为 200 s 时在 1.23 V(vs RHE)处的光电流密度最高,因此在之后均是对该条件下得到的 BiVO₄/ZnCo-LDH 进行测试探究。

图 2a~d 是 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的 SEM 图。如图 2a 所示, BiVO₄ 表面光滑,由直径为 200~500 nm 的 3D 疏松多孔蠕虫状的纳米粒子相互交联而成,均匀地分布在 FTO 上。BiVO₄ 薄膜的纳米多孔结构特性为 LDH 纳米粒子的负载提供了广阔的空间。从 SEM 截面图(图 2c)观察到 BiVO₄ 层的厚度约为 1 μm。从图 2b 可看到一层致密的 LDH 层覆盖在 BiVO₄ 表面,使光滑表面变得粗糙,遮住了

其原有的多孔形貌。从其 SEM 截面图(2d)也可以明显地观察到该致密的 ZnCo-LDH 层。这层致密的 ZnCo-LDH 层将有助于减轻 BiVO₄ 的界面复合。此外,通过 EDS 图观察各元素的分布情况,如图 2e 所示,可以发现除 Bi、V、O 元素外,还观察到 Zn 和 Co 元素的存在,说明 ZnCo-LDH 助催化剂成功沉积到 BiVO₄ 的表面。

通过 XRD 图来表征所有样品的晶体结构。如图 3a 所示,除去部分 FTO 基底 SnO₂(PDF No.46-1088)的特征峰外,均为 BiOI(PDF No.10-0445)的特征峰,这表明 BiOI 的成功合成。如图 3b 所示,BiVO₄ 样品

的 XRD 图中除 SnO₂(PDF No.46-1088)外,均是单斜 BiVO₄(PDF No.14-0688)的特征峰,这表明 BiOI 已经完全转换为 BiVO₄。对于 BiVO₄/ZnCo-LDH 样品,可以观察到在 10°附近有一个 LDH 的小峰,证明了 LDH 的成功合成^[24]。将 ZnCo-LDH 直接电沉积到 FTO 上,从 XRD 图可以看出,在相同位置也有一个小峰,进一步证明了 LDH 的成功合成。

图 3c 为所有光阳极的拉曼图谱。如图所示,BiVO₄ 具有明显的特征拉曼峰,在 826 cm⁻¹ 处的特征峰属于 V-O 键,在 364 和 330 cm⁻¹ 处的特征峰属于 VO₄³⁻。负载 ZnCo-LDH 助催化剂后,除峰强度有

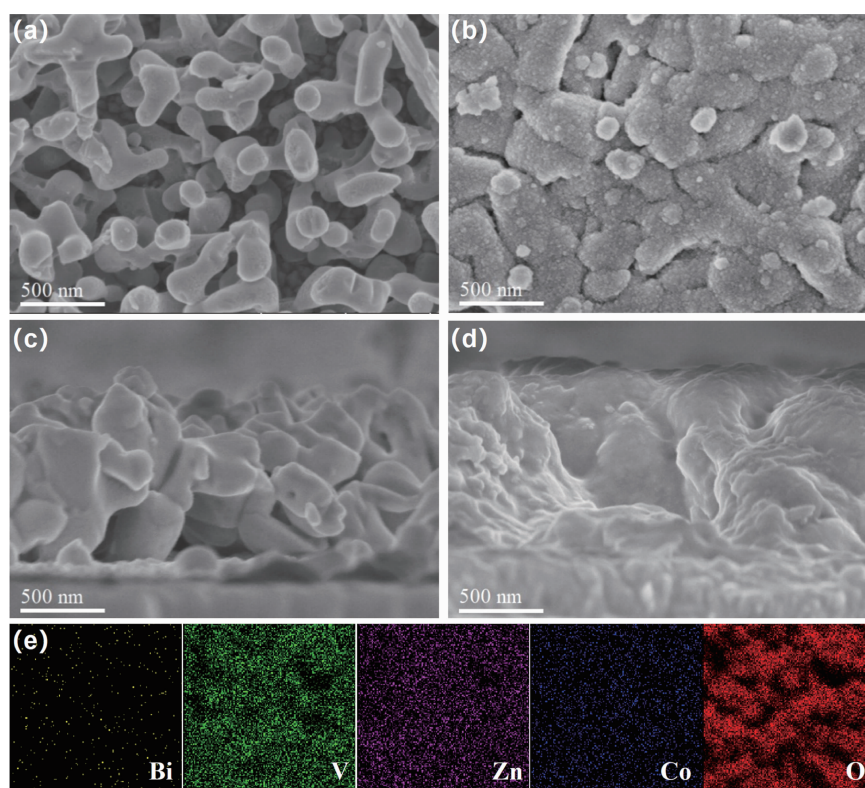


图 2 BiVO₄ 电极的形貌图 (a)和截面图 (c); BiVO₄/ZnCo-LDH 电极的形貌图 (b)和截面图 (d); BiVO₄/ZnCo-LDH 的 EDS 图 (e)
Fig.2 Top-view (a) and cross-view (c) SEM images of BiVO₄; Top-view (b) and cross-view (d) SEM images of BiVO₄/ZnCo-LDH; EDS images of BiVO₄/ZnCo-LDH (e)

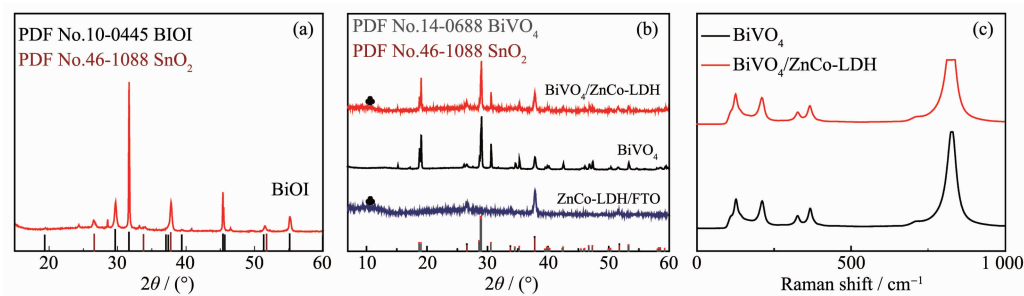


图 3 BiOI 的 XRD 图 (a); BiVO₄、BiVO₄/ZnCo-LDH 电极的 XRD 图 (b)和拉曼谱图 (c)

Fig.3 XRD pattern of BiOI (a); XRD patterns (b) and Raman spectra (c) of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH photoanode

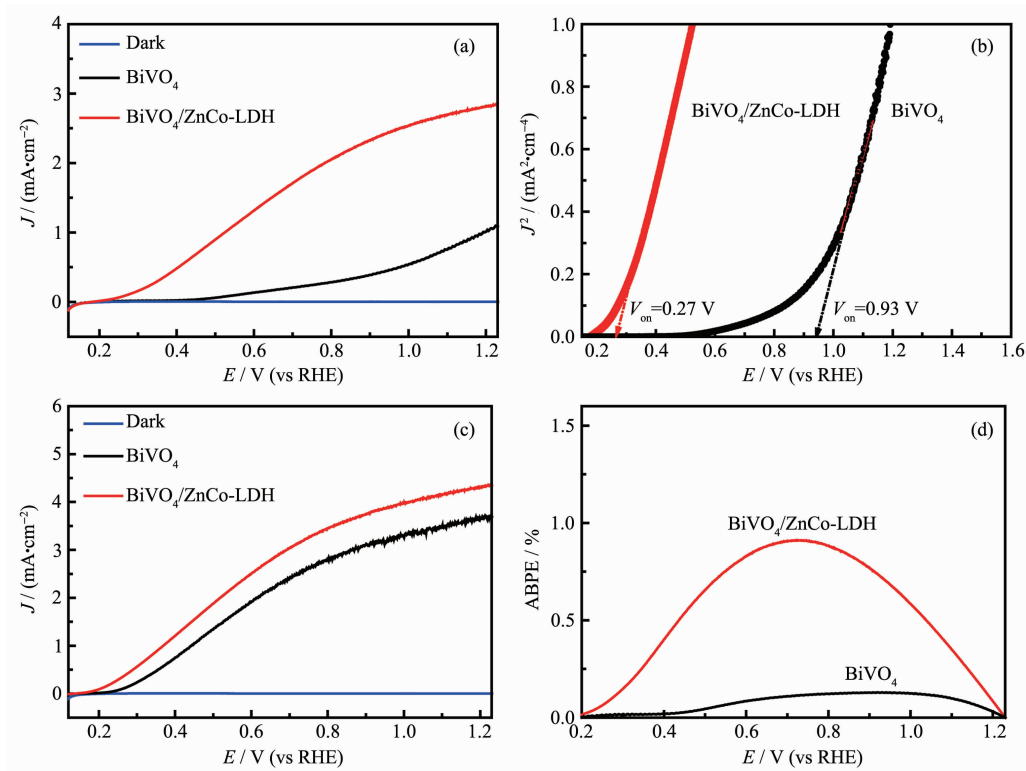
所降低外,其余的基本相同,这与助催化剂的负载量低有关。

2.2 光阳极的 PEC 性能

如无特殊说明,所有光阳极的 PEC 性能均在 0.5 mol·L⁻¹ KPi 缓冲液(pH=7)中,AM 1.5G 光源(100 mW·cm⁻²) 下测试的。图 4a 是 BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 光阳极的线性扫描伏安曲线(LSV),各个样品在黑暗条件下的暗电流很小可以忽略不计。在负载 ZnCo-LDH 助催化剂层后,在 1.23 V(vs RHE)处的光电流密度达到 2.85 mA·cm⁻²,是纯 BiVO₄ 的 2.59 倍。并且,从图 4b 中可以观察到在负载 ZnCo-LDH 助催化剂后,起始电位(V_{on})从 930 mV 下降到 270 mV,这说明在负载助催化剂后 BiVO₄ 光阳极在低偏压区范围内电荷分离效率有了显著提高。为了评估 ZnCo-LDH 在水氧化反应中的作用,用 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₃ 作空穴清除剂,测定线性扫描伏安曲线。图 4c 是 BiVO₄/ZnCo-LDH、BiVO₄ 光阳极的亚硫酸盐(含 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₃)氧化的线性扫描伏安曲线。可以看出,BiVO₄ 的亚硫酸盐氧化性能要大大高于

其水氧化性能,这说明纯 BiVO₄ 有极高的电子-空穴复合率,这与文献报道相一致^[25]。负载 ZnCo-LDH 助催化剂后,在整个偏压范围内,BiVO₄ 的光电流密度要略大于纯 BiVO₄ 的光电流密度,由此可以初步得出电荷分离效率的提高是 BiVO₄ 光电流密度提升的重要因素之一。

同时,BiVO₄/ZnCo-LDH、BiVO₄ 光阳极的偏光电流效率 (ABPE) 可以根据线性扫描伏安曲线计算出来。如图 4d,BiVO₄ 光阳极在 0.92 V(vs RHE)处的 ABPE 值仅 0.13%,而 BiVO₄/ZnCo-LDH 在低偏压(0.72 V(vs RHE))下达到了 0.91%,这是纯 BiVO₄ 的 7 倍,这个结果优于 Fe-Pi/BiVO₄ 光阳极^[26](0.82%, 0.67 V(vs RHE)),并且优于 RhO₂/Mo-doped BiVO₄ 光阳极^[27](0.6%, 0.88 V(vs RHE))等。这说明 ZnCo-LDH 的负载可以有效地抑制电荷重组,降低电子-空穴对的复合,从而提高太阳能分解的整体效率。这些结果都清晰地表明 ZnCo-LDH 助催化剂的形成可以有效提升 BiVO₄ 光阳极的 PEC 性能。



All measurements were performed in a 0.5 mol·L⁻¹ KPi buffer and measured at 1.23 V (vs RHE) under AM 1.5G illumination (100 mW·cm⁻²)

图 4 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 的线性扫描伏安曲线 (a), Butler 曲线 (b), 亚硫酸盐氧化的线性扫描伏安曲线 (c) 和 ABPE 曲线 (d)

Fig.4 LSV curves without 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₃ (a), Butler plots (b), LSV curves with 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₃ (c) and ABPE curves (d) of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH

2.3 机理分析

为具体分析 ZnCo-LDH 层能提升 BiVO₄ 光阳极 PEC 性能的潜在机理, 首先测试了所有样品的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis absorbance spectra)。如图 5a, BiVO₄ 光阳极的吸收带边缘约在 520 nm 处, 我们用 Tauc 曲线法^[28]计算出其带隙为 2.53 eV(图 5b), 这与文献中报道的相一致^[29-30]; BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的吸收带边缘移至约 540 nm 处, 带隙计算得 2.50 eV(图 5c), 这说明 ZnCo-LDH 助催化剂的负载拓宽了 BiVO₄ 的吸光范围。从图中还可看出, 在整个波长范围内 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的吸光强度均大于 BiVO₄, 这表明在负载 ZnCo-LDH 层后 BiVO₄ 光吸收能力的增强。

为探究是否是光吸收能力的增强促进了 BiVO₄ 光阳极的光电流密度的提升, 测试了所有样品的光电转换效率(IPCE)。如图 5d, 纯 BiVO₄ 的 IPCE 峰值并未超过 15%, 但是在负载 ZnCo-LDH 后, BiVO₄ 的 IPCE 峰值增大至约 25%, 这表明在负载 ZnCo-LDH 助催化剂后, BiVO₄ 光阳极增大了光电转换效率。BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 光阳极的光电流响应范围均为 350~500 nm, 这说明在该波长范围内增强的

光吸收全部转换为光电流密度。也就是说, 在负载 ZnCo-LDH 助催化剂后, 是光吸收能力的增强促进了 BiVO₄ 光阳极的光电流密度的提升。

为了继续探究电子-空穴的复合程度的降低是否促进了光电流密度的提升, 测定了 BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 光阳极的体相电荷分离效率(η_{bulk})和表面电荷分离效率(η_{surface}), 如图 6a 和 6b 所示。图 6a 表明负载 ZnCo-LDH 后 BiVO₄ 光阳极的体相电荷分离效率从 49% 提升至 58%(1.23 V(vs RHE)处); 在图 6b 中其表面电荷分离效率从 30% 提升至 65%(1.23 V(vs RHE)处), 是纯 BiVO₄ 的 2.17 倍。这表明 ZnCo-LDH 助催化剂的负载不仅可以使更多的空穴从 BiVO₄ 的内部转移到其表面, 促进体相电荷分离; 而且使其表面空穴得到了非常高效的利用, 从而进一步降低了光阳极表面电子-空穴对的复合, 促进了电荷分离, 大大加速了表面水氧化反应动力学, 促进了光电流密度成倍的提升。

为了进一步探索半导体/电解液界面的电荷传输过程, 在 1 V(vs RHE), AM 1.5G 光源下测量了它们的电化学阻抗谱(EIS)。从它们的 Nyquist 曲线(图 7a) 可以看出, BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的半圆弧直

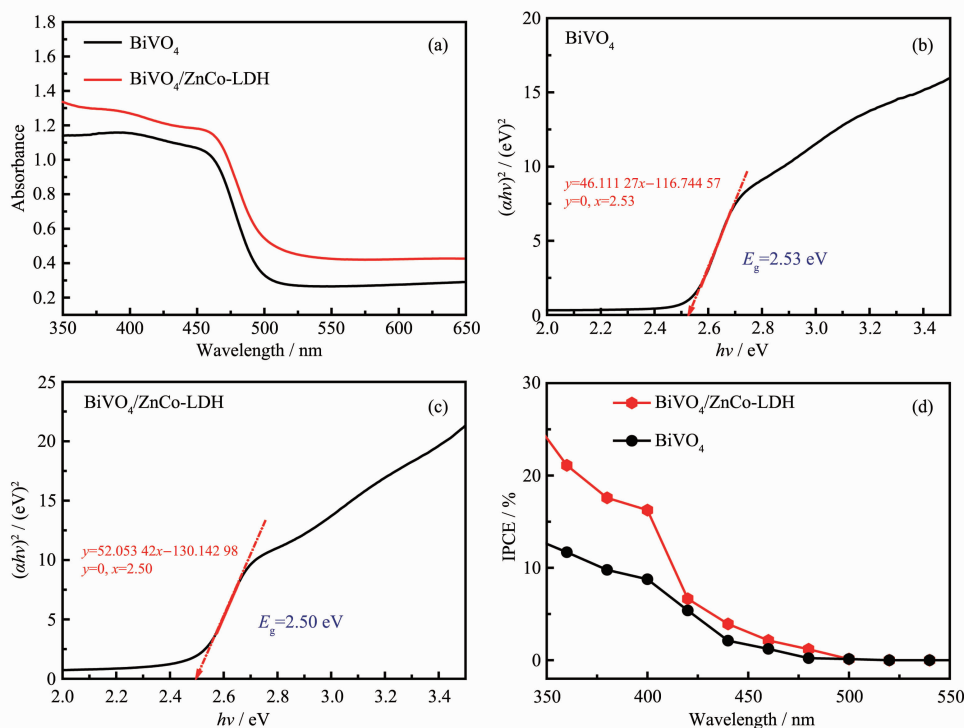


图 5 (a) BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 的紫外-可见吸收光谱图; (b) BiVO₄ 光阳极的带隙计算图; (c) BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的带隙计算图; (d) BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 的 IPCE 曲线

Fig.5 (a) UV-Vis absorption spectra of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH; (b) Band gap calculation diagram of BiVO₄; (c) Band gap calculation diagram of BiVO₄/ZnCo-LDH; (d) IPCE curves of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH

径较小,这说明其具有更优异的界面电荷传输能力。将所有光阳极的 Nyquist 曲线用图 7b 的等效电路图拟合,该等效电路图由几个电容和电阻组成。从表 1 的拟合结果可以进一步得出 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH(61.29 Ω →70.3 Ω)的串联电阻(R_s)几乎没有变化,这主要是由于 BiVO₄ 与基底(FTO)之间的界面是几乎不变的。BiVO₄/ZnCo-LDH 的体相电荷转移电阻($R_{ct, bulk}$)略微降低(164.9 Ω →161.2 Ω),表面电荷转移电阻($R_{ct, trap}$)大幅降低(162.4 Ω →115.9 Ω),这说明负载 ZnCo-LDH 助催化剂可以提高 BiVO₄ 表面的电荷传输能力,大大加速了空穴在 BiVO₄/ZnCo-LDH 电极与电解液界面的转移,使得光生空穴注入效率显著增加,该结果与前面体相、表面电荷分离效率的分析是一致的。

通过分析莫特-肖特基曲线 (Mott-Schottky 曲线),可以得出 BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 的半导体特性。从图 8 可以看出, BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 光阳极的 Mott-Schottky 曲线(虚线)的斜率均为正的,表明这些光阳极均为 n 型半导体,且负载 ZnCo-LDH 并未改变 BiVO₄ 的 n 型半导体的特性。BiVO₄/ZnCo-LDH 曲线的拟合斜率小于 BiVO₄ 的拟合斜率,根据公式(2)计算可得, BiVO₄/ZnCo LDH 和 BiVO₄ 的载流子密度(N_d)分别为 5.09×10^{21} 和 2.25×10^{21} cm⁻³。BiVO₄/ZnCo-LDH 是纯 BiVO₄ 光阳极的 2.26 倍,表明负载 ZnCo-LDH 助催化剂后 BiVO₄ 光阳极的电荷转移能力显著增强。BiVO₄/ZnCo-LDH 和 BiVO₄ 光阳极的平带电势(V_{fb})可根据公式(1)计算出,分别为 0.39 和 0.60 eV,负载 ZnCo-LDH 后平带电势的降低,表明

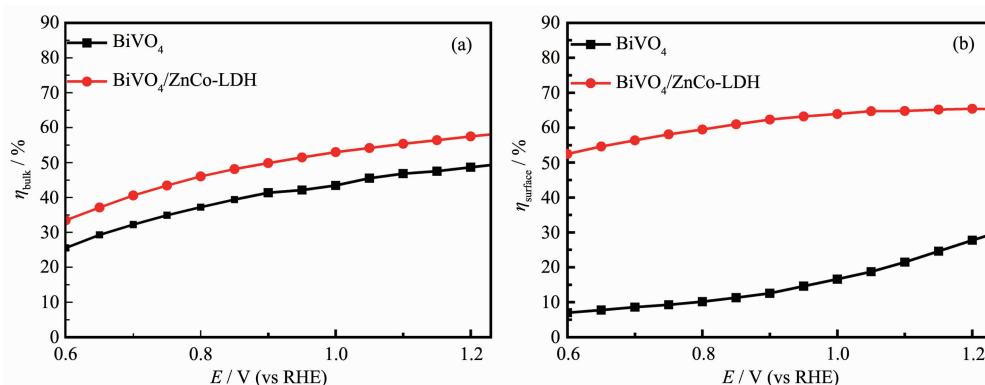


图 6 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的体相电荷分离效率曲线 (a)和表面电荷分离效率曲线(b)
Fig.6 Bulk charge separation efficiencies (a) and surface charge separation efficiencies (b) of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH photoanode

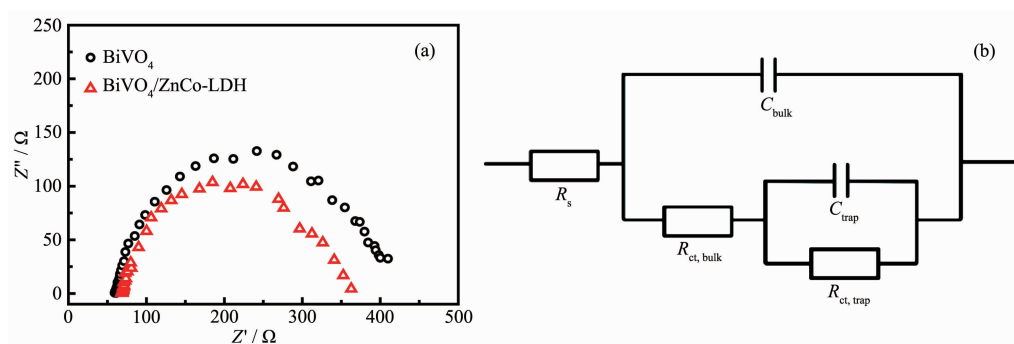


图 7 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的 EIS 曲线 (a)和等效电路图 (b)

Fig.7 EIS plots under AM 1.5G illumination ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) (a) and equivalent circuit (b) of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH photoanodes

表 1 BiVO₄ 和 BiVO₄/ZnCo-LDH 光阳极的 EIS 阻抗值

Table 1 EIS results of BiVO₄ and BiVO₄/ZnCo-LDH photoanodes

Photoanode	R_s / Ω	$R_{ct, bulk} / \Omega$	$R_{ct, trap} / \Omega$
BiVO ₄	61.29	164.9	162.4
BiVO ₄ /ZnCo-LDH	70.3	161.2	115.9

BiVO_4 的表面电容值显著降低, 光阳极与电解液界面处电荷转移效率显著提升, 降低了电子-空穴对的复合, 从而提升了 BiVO_4 的 PEC 性能。

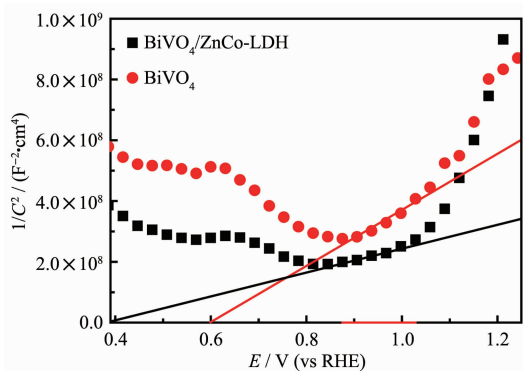


图 8 黑暗条件下, BiVO_4 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ 光阳极的 Mott-Schottky 曲线及数据拟合曲线

Fig.8 Mott-Schottky plots and fitting plots of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ under dark

3 结 论

我们通过简单的电沉积法在 BiVO_4 上沉积了一层致密的 ZnCo-LDH 层, 经光电化学测试表明, $\text{BiVO}_4/\text{ZnCo-LDH}$ 复合光阳极在 1.23 V (vs RHE) 处的光电流密度达到了 $2.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并且起始电位下降了 660 mV, 表现出优异的光电化学水分解性能。通过一系列分析表明, 复合光阳极不仅光吸收能力增强, 而且在电极和电解液界面的转移电阻大大降低, 促进了空穴在该界面的转移, 提高了水氧化反应动力学, 促进了 PEC 性能的提升。因此, 该复合光电极具有很大的应用潜力, 可以应用到其他的光催化体系中, 来解决目前水分解研究中存在的问题。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(11):6446-6473
- [2] WANG Kai-Fang(王开放), LIU Guang(刘光), GAO Xu-Sheng(高旭升), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), **2017**, *36*(2):397-409
- [3] Sarnowska M, Bienkowski K, Barczuk P J, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*(14):1600526
- [4] Liu G, Zhao Y, Yao R, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 355:49-57
- [5] Han H S, Shin S, Kim D H, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2018**, *11*(5):1299-1306
- [6] XIONG Liang-Bin(熊良斌), LI Shuang-Ming(李双明), LI Hui(李必慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, *34*(7):1271-1278
- [7] Liu G J, Ye S, Yan P L, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2016**, *9*(4):1327-1334
- [8] Wu J M, Chen Y, Pan L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *221*:187-195
- [9] Pilli S K, Furtak T E, Brown L D, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2011**, *4*(12):5028-5034
- [10] Rettie A J E, Lee H C, Marshall L G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(30):11389-11396
- [11] Lv X W, Tao L M, Cao M L, et al. *Nano Energy*, **2018**, *44*:411-418
- [12] Xu Y F, Wang X D, Chen H Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*(24):4414-4421
- [13] Tilley S D, Cornuz M, Sivula K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*(36):6405-6408
- [14] Fan K, Li F S, Wang L, et al. *ChemSusChem*, **2015**, *8*(19):3242-3247
- [15] Wang L, Zhou X M, Nguyen N T, et al. *ChemSusChem*, **2015**, *8*(4):618-622
- [16] Zhang H J, Li X P, Hhnel A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(14):1706847
- [17] Zou X X, Goswami A, Asefa T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(46):17242-17245
- [18] Feng L X, Li A R, Li Y X, et al. *ChemPlusChem*, **2017**, *82*(3):483-488
- [19] Wang S L, Huang Z C, Li R, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, *204*:160-168
- [20] Li Z H, Shao M F, An H L, et al. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*(11):6624-6631
- [21] Qian L, Lu Z Y, Xu T H, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*(13):1500245
- [22] Huang Y, Yu Y F, Xin Y N, et al. *Sci. China Mater.*, **2017**, *60*(3):193-207
- [23] Kim T W, Choi K S. *Science*, **2014**, *343*(6174):990-994
- [24] Li Y, Zhang L, Xiang X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(33):13250-13258
- [25] Chang X X, Wang T, Zhang P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(26):8356-8359
- [26] Vo T G, Tai Y, Chiang C Y. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *243*:657-666
- [27] Luo W J, Yang Z S, Li Z S, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2011**, *4*(10):4046-4051
- [28] Tauc J, Mentha A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1972**, *8*:569-585
- [29] Liu C, Dasgupta N P, Yang P D. *Chem. Mater.*, **2013**, *26*(1):415-422
- [30] Park Y, McDonald K J, Choi K S. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*(6):2321-2337