

## BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>同型异质结光阳极的构筑 及其光电催化分解水性能

樊萌萌 文晓江 陶紫阳 赵强 李晋平 刘光\*  
(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:** 光生电子-空穴对的复合被认为是限制BiVO<sub>4</sub>材料光电催化转换效率的重要原因之一。基于此,通过简单的水热-煅烧方法构筑了BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>同型异质结光阳极,BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合光阳极在1.23 V(vs RHE)下的光电流密度为3.33 mA·cm<sup>-2</sup>,较纯BiVO<sub>4</sub>提升了2倍(1.20 mA·cm<sup>-2</sup>)。相关的结构及性能测试表明,BiVO<sub>4</sub>和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>形成了带隙错开的n-n异质结,使得光生载流子得到有效分离,更有效地参与水氧化过程,进而提高了BiVO<sub>4</sub>的光电催化水分解性能。

**关键词:** BiVO<sub>4</sub>; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 光阳极; 光电水氧化; 异质结

中图分类号: TQ116.2+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)01-0023-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.257

## Construction and photoelectrochemical water oxidation performance of BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> homotypic heterojunction photoanode

FAN Meng-Meng WEN Xiao-Jiang TAO Zi-Yang ZHAO Qiang LI Jin-Ping LIU Guang\*  
(Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The combination of photogenerated electron-hole pairs is considered one of the important reasons for limiting the photoelectrocatalytic conversion efficiency of BiVO<sub>4</sub> photoanode. In this work, BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> homotypic heterojunction was constructed by a simple hydrothermal method and calcination process. The obtained BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photoanode achieved an excellent photocurrent density of 3.33 mA·cm<sup>-2</sup> at 1.23 V (vs RHE), which was 2 times higher than that of pure BiVO<sub>4</sub> (1.20 mA·cm<sup>-2</sup>). Related structure and performance tests showed that BiVO<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can form a bandgap staggered n-n heterojunction, which enables the photogenerated carriers to be effectively separated and participate in the water oxidation process, thus improving the photoelectrochemical water oxidation activities of BiVO<sub>4</sub> photoanode.

**Keywords:** BiVO<sub>4</sub>; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; photoanode; photoelectrochemical water oxidation; heterojunction

## 0 引言

光电催化水分解制氢是将太阳能转换为氢能的有效方式,受到人们的广泛关注。目前,用于光电催化的半导体材料包括TiO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>等<sup>[1-5]</sup>。其中,单斜相的BiVO<sub>4</sub>因其良好的催化性能、无毒、较长的载流子寿命、合适的带隙

位置,以及可以吸收516 nm以下的可见光等优点,被认为是用于光电催化最有潜力的材料之一。然而,由于纯相的BiVO<sub>4</sub>没有能带弯曲和内置电场,光生载流子在电极/电解质界面迁移动力学缓慢,易复合,不能有效参与水的氧化反应,导致BiVO<sub>4</sub>材料的光电流密度远低于理论值(7.50 mA·cm<sup>-2</sup>)。为了克服BiVO<sub>4</sub>光阳极的上述缺点并提高其光电催化活

收稿日期:2022-05-27。收修改稿日期:2022-10-21。

国家自然科学基金(No.21878204)和山西省重点研发计划项目(国际合作项目 No.201903D421073)资助。

\*通信联系人。E-mail: liuguang@tyut.edu.cn

性,常用的策略包括元素掺杂<sup>[6-7]</sup>、引入氧空位<sup>[6,8]</sup>、负载助催化剂<sup>[9-14]</sup>、构筑异质结<sup>[15-21]</sup>等。

其中,负载析氧助催化剂可以将光生空穴从BiVO<sub>4</sub>的价带上快速转移至催化剂的表面,使其参与水的氧化反应析出氧气,加快析氧动力学,典型的析氧助催化剂有CoPi<sup>[9]</sup>、FeOOH<sup>[10]</sup>、NiOOH<sup>[11]</sup>等。此外,与其他半导体材料复合形成半导体异质结也可有效提升BiVO<sub>4</sub>的光电催化性能,异质结可以有效地将空穴和电子分离开来,从而抑制光生载流子的快速复合,如BiVO<sub>4</sub>/CoO<sub>x</sub><sup>[22]</sup>、BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>、BiVO<sub>4</sub>/ZnO<sup>[16]</sup>等。相关研究指出,形成带隙错开的异质结可以促进光生电子-空穴对的高效分离<sup>[23]</sup>,如BiVO<sub>4</sub>/FeF<sub>2</sub><sup>[24]</sup>、BiVO<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[20]</sup>。该类异质结在光生电子-空穴对产生后,光生空穴从BiVO<sub>4</sub>的价带转移到另一个半导体的价带上,同时光生电子从另一个半导体的导带转移至BiVO<sub>4</sub>的导带上,从而实现光生电子-空穴对的有效分离。

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(简称为ZFO)作为典型的n型半导体材料,其带隙约为2.10 eV,可以与BiVO<sub>4</sub>形成带隙错开的n-n同型异质结,有望助力BiVO<sub>4</sub>光阳极材料实现高效的光电催化水氧化性能。基于此,我们通过水热-煅烧的方法将ZFO成功负载在BiVO<sub>4</sub>光阳极的表面,构筑的BiVO<sub>4</sub>/ZFO同型异质结光阳极材料在1.23 V(vs RHE)处的光电流密度达到了3.33 mA·cm<sup>-2</sup>,较纯BiVO<sub>4</sub>提升了2倍(1.20 mA·cm<sup>-2</sup>)。相关的结构和光电化学测试表明,BiVO<sub>4</sub>和ZFO形成了带隙错开的n-n异质结,使得光激发产生的光生空穴从BiVO<sub>4</sub>的价带转移至ZFO的价带,光生电子从ZFO的导带转移至BiVO<sub>4</sub>的导带,实现了光生电子-空穴对的有效分离,提升了BiVO<sub>4</sub>光阳极的光生载流子浓度,从而优化了BiVO<sub>4</sub>的光电催化水分解性能。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

碘化钾(KI, 99.00%)、五水合硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 99.00%)、氢氧化钾(KOH, 85.00%)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.70%)、六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.00%)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>, 99.00%)均购买于国药集团化学试剂有限公司。二甲亚砜(DMSO, 99.00%)、对苯醌(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 99.00%)、乙酰丙酮氧钒(VO(acac)<sub>2</sub>, 98.00%)、六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.00%)均购自上海阿拉丁试剂有限公司。所有化学品不需要

进一步纯化,所有反应均使用去离子水。

### 1.2 BiVO<sub>4</sub>和BiVO<sub>4</sub>/ZFO光阳极的制备

多孔BiVO<sub>4</sub>光阳极是以FTO导电玻璃为基底通过电沉积方法制备的<sup>[25]</sup>。将制备的BiVO<sub>4</sub>光阳极置于盛有一定浓度的Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>溶液的聚四氟乙烯内衬中,密封并在100 °C烘箱内反应6 h,待反应釜完全冷却后将其用去离子水冲洗多次。待电极完全干燥后用马弗炉在450 °C下退火2 h,得到BiVO<sub>4</sub>/ZFO复合光阳极。文中所提及的BiVO<sub>4</sub>/ZFO电极是在最佳浓度下制备得到的,对应Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>的浓度分别为6.25、1.25、6.25 mmol·L<sup>-1</sup>。

### 1.3 物理及化学表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)分析所制备光阳极的电极形貌,工作电压为1~3 kV。采用JEOL 2010FEF型场发射透射电子显微镜(TEM)进行分析,并进一步在200 kV下进行高倍透射电镜(HRTEM)分析。通过X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)研究电极的晶体结构,使用Cu K $\alpha$ 射线,波长为0.154 18 nm,管电压30 kV,管电流15 mA,测试范围为5°~80°,扫描速度为5 (°)·min<sup>-1</sup>。通过X射线能谱分析仪(EDS, IXRF SDD3360)表征元素分布,工作电压为15 kV。通过X射线光电子能谱(XPS, VG ESCALAB250, Al K $\alpha$ 射线,电压和电流分别为12.5 kV和16 mA)获得各电极的化学状态。紫外可见(UV-Vis)光吸收光谱由Lambda 650进行测试,测试范围为345~700 nm。稳态荧光光谱(PL光谱)由爱丁堡FLS 980稳态/瞬态荧光光谱仪进行测试,测试范围为350~800 nm,激发波长为365 nm。

光电催化水分解性能在电化学工作站(普林斯顿, VersaSTAT 3)上测量,将制备的样品电极(1 cm×1 cm)、Pt柱和Ag/AgCl电极分别作为工作电极、对电极和参比电极,电解液为0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(含或不含1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)。使用FX 300光纤光源(带有AM 1.5G滤光片)从FTO的背面垂直照射,线性扫描伏安(LSV)图在-0.5~1.0 V(vs Ag/AgCl)的电位下以10 mV·s<sup>-1</sup>的扫速测量。在施加电压为1.23 V(vs RHE)、斩波为5 s的条件下,测得各电极的瞬态光电流。电化学阻抗谱(EIS)是在光照条件下进行测试的,测试条件:频率范围为0.1 Hz~10<sup>5</sup> Hz,振幅为10 mV,施加电压为开路电压。使用配备单色仪的氙灯在1.23 V(vs RHE)下测得入射光电流转换效率(IPCE, incident photo-to-current conversion efficiency)。

在黑暗条件下以 1 kHz 的频率、10 mV 的振幅记录了光电极的 Mott-Schottky(M-S)曲线,施加的外加偏压范围为 -0.5~1.0 V(vs Ag/AgCl)。相对 Ag/AgCl 电极与相对标准氢电极的电势转换使用公式 1 计算(25 °C):

$$V_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{pH} + 0.197 \quad (1)$$

用 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 作为空穴清除剂,在含有 1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的电解质中测得 LSV 曲线,所得光电流密度记为  $J_{\text{sulfite}}$ ,在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解质中测得的光电流密度记为  $J_{\text{water}}$ ,由公式 2 即可得表面电荷分离效率( $\eta_{\text{surface}}$ ),BiVO<sub>4</sub> 的理论吸收光电流密度  $J_{\text{abs}} = 7.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,由公式 3 即可得电荷分离效率( $\eta_{\text{bulk}}$ )。

$$\eta_{\text{surface}} = J_{\text{water}} / J_{\text{sulfite}} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{bulk}} = J_{\text{sulfite}} / J_{\text{abs}} \quad (3)$$

ABPE(applied bias photon-to-current efficiency, 光-氢转化效率)是在借助外部偏压以及入射光时,水分解产生光电流的效率,根据公式 4 得到。IPCE 是在一定波长的光子照射下产生的光电子的比例,根据公式 5 得到。

$$\text{ABPE} = J \times (1.23 - V_b) / P \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{IPCE} = 1240 \times J / (\lambda I_{\text{light}}) \times 100\% \quad (5)$$

其中,  $J$  为光电流密度( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $V_b$  为外加偏压,  $P$  为入射光的功率密度( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , AM 1.5G),  $\lambda$  为入射光波长(nm),  $I_{\text{light}}$  为入射光强度( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。

对 M-S 曲线的直线段进行拟合,计算可得半导体的平带电势( $E_{\text{fb}}$ )和供体浓度( $N_d$ ),具体计算根据公

式 6 得到。

$$1/C^2 = 2/[e\epsilon\epsilon_0 N_d (V - V_{\text{fb}} - KT/e)] \quad (6)$$

其中,  $C$  为空间电荷电容( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ );  $e$  是元电荷( $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ );  $K$  是玻兹曼常数( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  是绝对温度(K);  $\epsilon \approx 68$ , 表示 BiVO<sub>4</sub> 的介电常数;  $\epsilon_0$  是真空介电常数( $8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ );  $V$  是光阳极上的外加偏压。

## 2 结果与讨论

图 1a 为空白 BiVO<sub>4</sub> 的 SEM 图,可以看出 BiVO<sub>4</sub> 呈光滑蠕虫状的形貌。在负载了 ZFO 纳米颗粒后,表面明显变得粗糙(图 1b),粗糙的表面可以促进催化剂与电解质更好地接触。与纯 BiVO<sub>4</sub> 的截面图(图 1c)相比,负载 ZFO 后的光阳极薄膜厚度没有发生明显变化(图 1d),说明 ZFO 只附着在 BiVO<sub>4</sub> 的表面上且量较少。在 EDS 图(图 S1, Supporting information)中可以观察到各个元素的均匀分布,并且 Zn、Fe 的原子比接近 1:2(表 S1),基本符合该物质的原子比例。在图 1e 的 BiVO<sub>4</sub> 的 TEM 图中可以观察到 BiVO<sub>4</sub> 的表面有直径约为 6 nm 的颗粒附着,并且从 HRTEM 图(图 1f)中可以观察到 BiVO<sub>4</sub> 的(121)晶面以及 ZFO 的(222)晶面和(311)晶面,进一步证明 ZFO 的成功负载。

如图 2a 所示, BiVO<sub>4</sub>/ZFO 复合光阳极的 XRD 图中并没有检测到 ZFO 的峰,原因可能是 ZFO 的量太少而超出了检测范围。于是,采用相同的方法将其负载在 FTO 导电玻璃上,与 FTO 的 XRD 相比,可以观察到对应于 ZFO 的(311)和(222)晶面的衍射峰(图

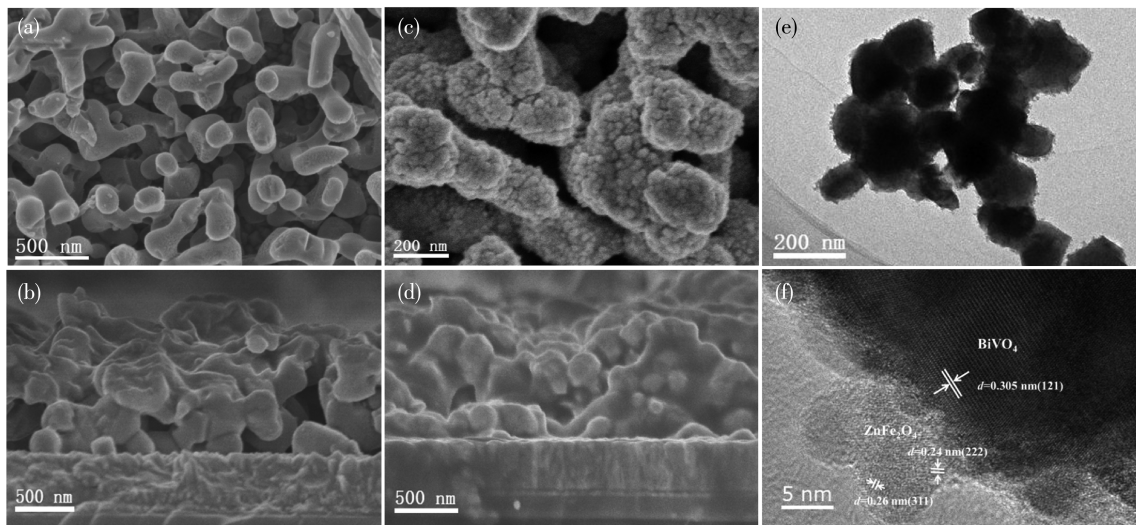


图 1 BiVO<sub>4</sub> 的(a) 俯视图和(b) 截面 SEM 图; BiVO<sub>4</sub>/ZFO 的(c) 俯视图和(d) 截面 SEM 图; BiVO<sub>4</sub>/ZFO 的(e) TEM 和(f) HRTEM 图

Fig.1 (a) Top-view and (b) cross-section-view SEM images of bare BiVO<sub>4</sub>; (c) Top-view and (d) cross-section-view SEM images of BiVO<sub>4</sub>/ZFO; (e) TEM and (f) HRTEM images of BiVO<sub>4</sub>/ZFO



2b), 此结果与 HRTEM 图中的晶格条纹相对应。从 UV-Vis 吸收光谱(图 2c)中可以看出, 负载 ZFO 后, UV-Vis 吸收光谱发生了轻微的红移。由图 2d 的 Tauc 曲线可得到负载前后的带隙, 负载后带隙由 2.45 eV 减少到 2.40 eV, 说明 ZFO 的负载使  $\text{BiVO}_4$  的带隙变窄, 带隙变化较小可能是由于负载量过少<sup>[21]</sup>。在图 S2 中可以得到 ZFO 的带隙为 2.02 eV, 这与文献中报道的值相似<sup>[26]</sup>。

使用 XPS 进一步分析了样品的化学组成及其元素价态, 如图 3a 所示, Zn、Fe 元素的存在证明了 ZFO 在  $\text{BiVO}_4$  上的负载。如图 3b 所示,  $\text{Bi}4f$  XPS 谱图中 158.72 eV( $\text{Bi}4f_{7/2}$ )和 164.04 eV( $\text{Bi}4f_{5/2}$ )的峰说明  $\text{BiVO}_4$  及  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  电极中 Bi 元素均以 +3 价的形式存在。图 3c 的  $\text{V}2p$  XPS 谱图中 516.20 eV( $\text{V}2p_{3/2}$ )和 523.86 eV( $\text{V}2p_{1/2}$ )的峰对应于  $\text{V}^{5+}$ <sup>[27]</sup>。在图 3d 的  $\text{O}1s$  XPS 谱图中, 3 个峰的结合能为 529.29、530.44、531.34 eV, 分别对应晶格氧、氧空位、吸附水中的氧<sup>[28-29]</sup>, 负载 ZFO 后氧空位的含量有少量增加, 有利于光电催化性能的提升。图 3e 中的  $\text{Zn}2p$  XPS 谱图中, 1 021.00、1 044.46 eV 处的峰对应  $\text{Zn}2p_{3/2}$  和  $\text{Zn}2p_{1/2}$  轨道, 说明 Zn 元素以 +2 价的形式存在。图 3f 中  $\text{Fe}2p$  XPS 谱图中 710.70 eV( $\text{Fe}2p_{3/2}$ )和 724.44 eV

( $\text{Fe}2p_{1/2}$ )对应为  $\text{Fe}^{3+}$  的峰, 其余 2 个为伴峰, 与文献中 ZFO 中的元素价态保持一致<sup>[29-32]</sup>。根据图 S3 可知, 在进行了 1 000 s 的稳定性测试后, Zn、Fe 仍保持原有的价态, 分属于晶格氧、氧空位和吸附水中的氧与测试前的相对强度基本保持一致, 说明在水氧化过程中 ZFO 稳定存在, 与  $\text{BiVO}_4$  以异质结的形式提升了水氧化性能。

如图 4a 所示, 在黑暗、斩光以及模拟太阳光照射的条件下分别得到  $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  的 LSV 曲线。在黑暗条件下,  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  均没有光电流的产生, 说明光电流是由于光激发产生的光生载流子发生反应而产生的。在模拟太阳光照射下, 裸  $\text{BiVO}_4$  的电流密度仅有  $1.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 优化 ZFO 负载后的  $\text{BiVO}_4$  光阳极的光电流密度明显提升至  $3.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 并且在斩光条件下的 LSV 曲线与光照条件下的 LSV 曲线基本保持一致, 说明其具有良好的光电响应能力。图 4b 的光电流瞬态曲线中, 在光照的瞬间,  $\text{BiVO}_4$  表面的光生电荷在光激发后出现明显的复合, 导致瞬态尖峰的出现, 而负载 ZFO 后光电流尖峰明显减弱, 表明  $\text{BiVO}_4$  与 ZFO 形成的异质结可以促进光生电子-空穴对的高效分离。通过拟合 Butler 曲线的直线段可获得所有光电极的起始电

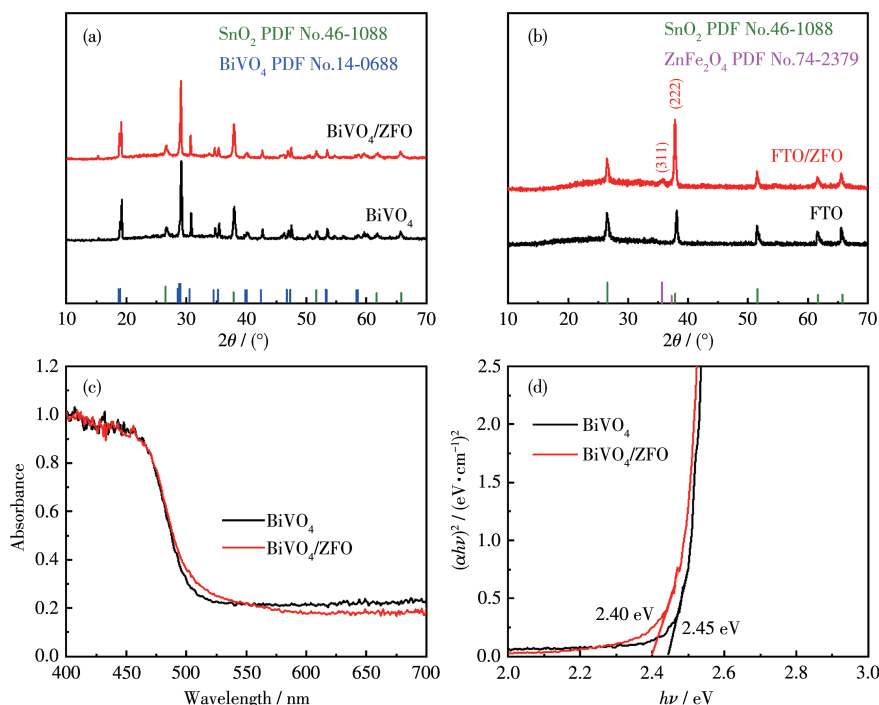


图2 (a)  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  的 XRD 图; (b) FTO 和 FTO/ZFO 的 XRD 图;  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  的 (c) UV-Vis 吸收光谱图和 (d) Tauc 曲线

Fig.2 (a) XRD patterns for  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ ; (b) XRD patterns for FTO and FTO/ZFO; (c) UV-Vis absorption spectra and (d) Tauc curves of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$

位,具体计算方法见 Supporting information,  $\text{BiVO}_4$  的起始电位下降约 60 mV,表明复合光阳极的水氧化反应过电位降低,也意味着低偏压区内电荷分离能力增强(图 4c)。

为了探索光生载流子的分离对光电催化性能的影响,我们将  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  用作空穴捕捉剂,测试了在空穴捕捉剂存在与否情况下的 LSV 曲线(图 S5),由此计算得到了  $\eta_{\text{bulk}}$  和  $\eta_{\text{surface}}$ 。如图 5a 所示,  $\text{BiVO}_4/$

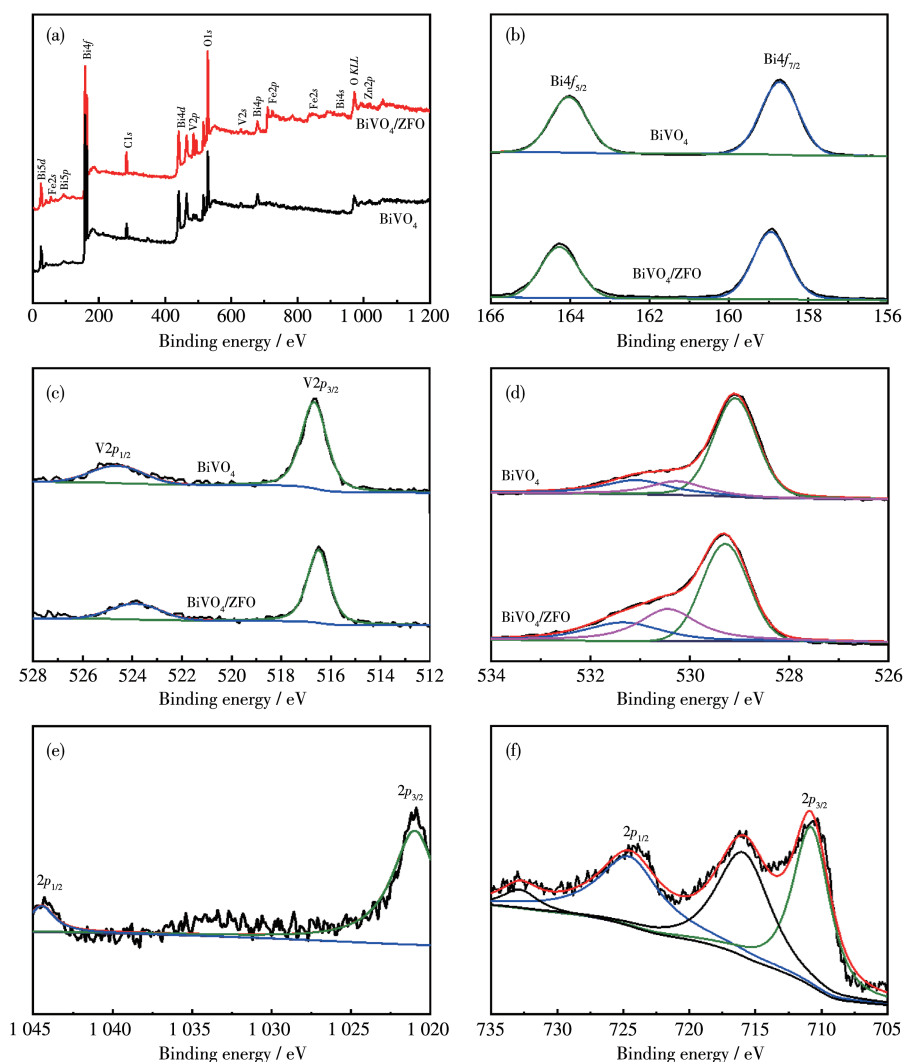


图 3 (a)  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  的 XPS 谱图; (b)  $\text{Bi}4f$ 、(c)  $\text{V}2p$ 、(d)  $\text{O}1s$ 、(e)  $\text{Zn}2p$  和 (f)  $\text{Fe}2p$  的 XPS 谱图  
Fig.3 (a) XPS spectra of  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ ; XPS spectra of (b)  $\text{Bi}4f$ , (c)  $\text{V}2p$ , (d)  $\text{O}1s$ , (e)  $\text{Zn}2p$ , and (f)  $\text{Fe}2p$

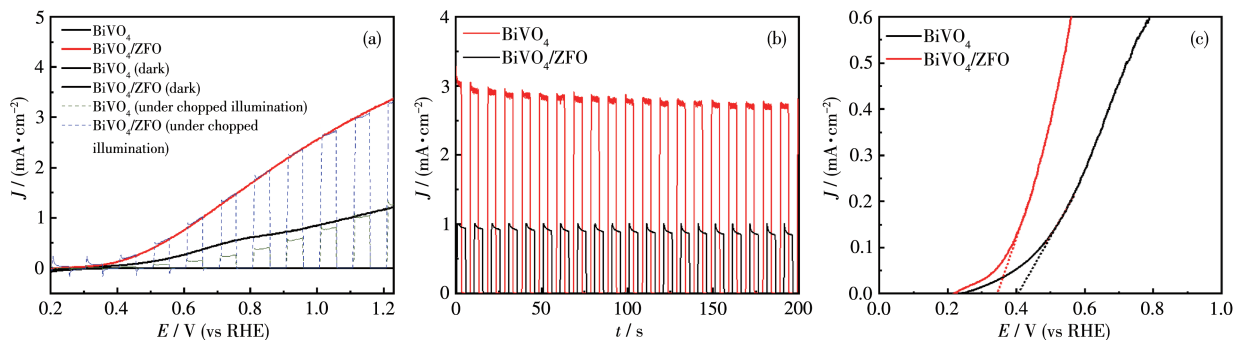


图 4  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  的 (a) LSV 曲线、(b) 光电流瞬态曲线和 (c) Butler 曲线  
Fig.4 (a) LSV curves, (b) photocurrent transient curves, and (c) Butler plots of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$

ZFO复合光阳极的 $\eta_{\text{bulk}}$ 在1.23 V(vs RHE)处可达到58.84%,较裸 $\text{BiVO}_4$ (51.51%)有较明显的提升(尤其是在低偏电压条件下),这表明更多的光生电荷达到了电极/电解质界面处而非在基体内发生复合。图5b中, $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 复合光阳极的 $\eta_{\text{surface}}$ 在1.23 V(vs RHE)处达到了75.78%,远高于 $\text{BiVO}_4$ 光阳极(31.09%),说明光激发产生的光生空穴-电子对可以有效地用于水的氧化还原反应。图5c中的ABPE值由 $\text{BiVO}_4$ 的0.27%提升至 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 复合光阳极的0.69% (0.8 V(vs RHE)),进一步证明 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 复合光阳极光电催化性能的提升。图5d中的IPCE曲线与UV-Vis吸收光谱的光吸收范围保持一致, $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 复合光阳极的IPCE值由修饰前的21.80%(440 nm)提升至43.46%(420 nm),表明了IPCE的明显提升。通过以上表征证明了光生空穴-电子对的有效分离是 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 复合光阳极IPCE性能提升的重要原因。

为了探究光电流提升的内在机理和载流子浓度变化的规律,测试得到了EIS谱图、PL光谱图和M-S曲线。由 $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的EIS分析(图6a和表S2,图中CPE为常相位角元件)可知, $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的溶液电阻( $R_s$ )分别为88.04和87.69  $\Omega$ ,

没有明显的变化。 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的 $R_{\text{ct}}$ 为143.00  $\Omega$ ,与 $\text{BiVO}_4$ (386.90  $\Omega$ )相比发生了明显的降低,说明异质结的构建可以有效降低光电阳极/电解质界面处的电荷转移阻力。由PL光谱图可知(图6b), $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 表现出更低的光致荧光强度,说明载流子能更有效地参与光电催化反应,载流子复合被明显抑制。负载前后M-S曲线的斜率均为正,说明负载前后并没有改变 $\text{BiVO}_4$  n型半导体的特性(图6c),且 $\text{BiVO}_4$ 的平带电势为0.83 V(vs RHE),由此可以得到 $\text{BiVO}_4$ 的价带和导带能量分别是0.83和3.28 eV<sup>[33]</sup>。由图6d观察到ZFO的斜率为正,证明其n型半导体特性,平带电势为0.56 V(vs RHE),带隙为2.02 eV,因此得到它的价带和导带能量分别为0.56和2.58 eV。图6c中负载ZFO后,平带电势由0.83 V(vs RHE)降低至0.60 V(vs RHE),这与起始电位的负移是相对应的,同时载流子浓度明显提升<sup>[34]</sup>,由 $2.26 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 提升至 $4.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。这些现象都可归因于 $\text{BiVO}_4$ 与ZFO形成了n-n同型异质结,使得光生空穴-电子有效分离,从而电荷转移速率加快,大幅提升复合光阳极的光电流密度。如图7所示,在进行10 000 s的稳定性测试后, $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的电流密度为 $2.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,保留原有性能的73.57%,而裸

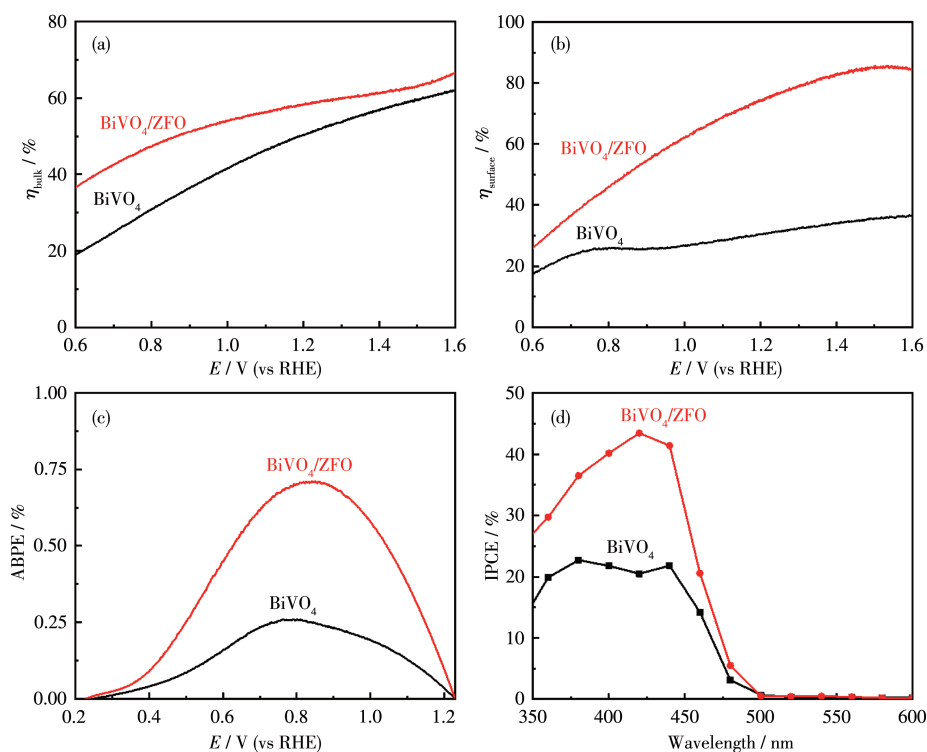
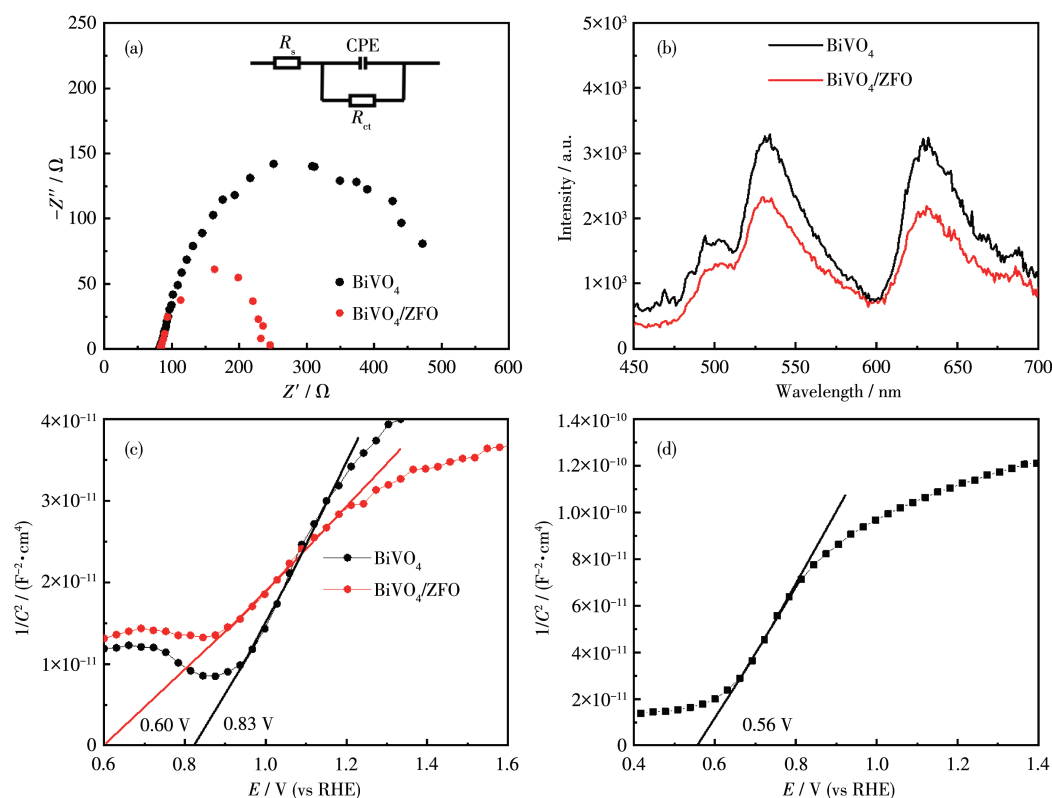


图5  $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的(a)  $\eta_{\text{bulk}}$ 和(b)  $\eta_{\text{surface}}$ ;  $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的(c) ABPE和(d) IPCE曲线  
Fig.5 (a)  $\eta_{\text{bulk}}$  and (b)  $\eta_{\text{surface}}$  for  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ ; (c) ABPE and (d) IPCE curves of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$



Inset: the corresponding equivalent circuit

图6  $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 的(a) EIS谱图和(b) PL光谱图; (c)  $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 和(d) ZFO的M-S图

Fig.6 (a) EIS spectra and (b) PL spectra of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ ; M-S plots of (c)  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ , and (d) ZFO

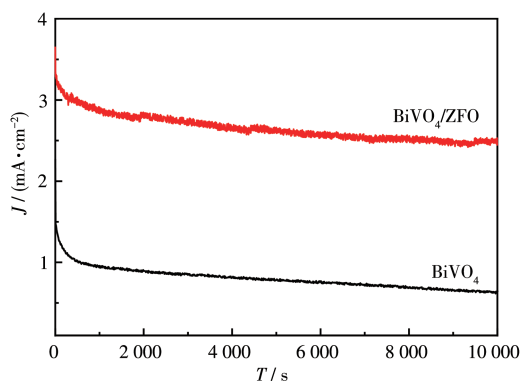


图7  $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 光阳极的稳定性测试

Fig.7 Stability tests of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  photoanodes

$\text{BiVO}_4$ 的电流密度只有  $0.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 只保留原有性能的46.67%, 因此复合光阳极具有更好的光电催化稳定性。

基于上述分析,  $\text{BiVO}_4$ 和ZFO可以形成一种带隙错开的n-n同型异质结, 如图8所示。当太阳光照射到光阳极的背面时, 半导体内由光激发产生光生空穴-电子对, 光生空穴则从 $\text{BiVO}_4$ 的价带上转移至

ZFO的价带上, 与电解质中的水发生氧化反应产生 $\text{O}_2$ , 而光生电子由ZFO的导带迁移到 $\text{BiVO}_4$ 的导带上, 并通过外部电路到达对电极上发生还原反应产

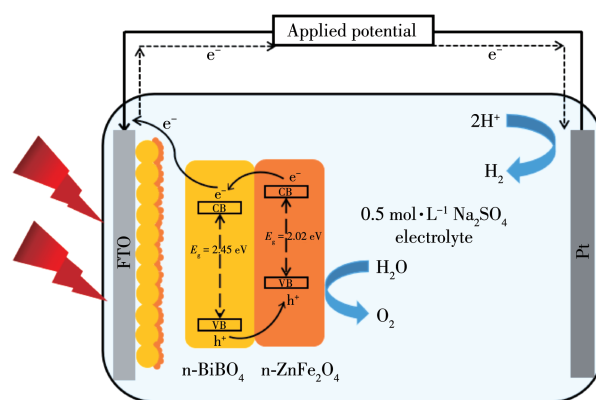


图8 在1.23 V(vs RHE)可见光照射下 $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$ 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  电解液中可能的光电催化水分解机理

Fig.8 Possible photoelectrochemical water splitting mechanism of  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  electrode at 1.23 V (vs RHE) in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution under visible light irradiation

生  $\text{H}_2$ 。通过这个过程,光生电子-空穴对就可以有效地分离,同时降低电荷转移阻力,从而提高光电流密度。

### 3 结 论

采用简单的水热-煅烧的方法制备了  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  复合光阳极,其在 1.23 V(vs RHE)下达到了  $3.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光电流密度,表现出较好的水氧化能力。通过光电催化性能表征,证明了修饰后的光阳极中光生载流子的复合被明显抑制,电荷转移阻力明显降低,载流子浓度提升,最终提高了  $\text{BiVO}_4/\text{ZFO}$  复合光阳极的光电催化性能。本工作为构筑带隙错开的同型异质结复合光阳极来抑制  $\text{BiVO}_4$  光阳极材料的光生载流子的复合,为其光电催化水分解性能的提升提供了一种简单可行的方法。

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

### 参考文献:

- [1] Lee M G, Yang J W, Park H, Moon C W, Andoshe D M, Park J, Moon C K, Lee T H, Choi K S, Cheon W S, Kim J J, Jang H W. Crystal facet engineering of  $\text{TiO}_2$  nanostructures for enhancing photoelectrochemical water splitting with  $\text{BiVO}_4$  nanodots. *Nano-Micro Lett.*, **2022**,**14**(1): 48
- [2] Wang P P, Fu P, Ma J P, Gao Y Y, Li Z, Wang H, Fan F T, Shi J Y, Li C. Ultrathin cobalt oxide interlayer facilitated hole storage for sustained water oxidation over composited tantalum nitride photoanodes. *ACS Catal.*, **2021**,**11**(20):12736-12744
- [3] Wang Y X, Chen D M, Zhang J N, Balogun M S, Wang P S, Tong Y X, Huang Y C. Charge relays via dual carbon-actions on nanostructured  $\text{BiVO}_4$  for high performance photoelectrochemical water splitting. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**,**32**(13):2112738
- [4] Yoon K Y, Park J, Jung M, Ji S G, Lee H, Seo J H, Kwak M J, Seok I S, Lee J H, Jang J H.  $\text{NiFeO}_x$  decorated Ge-hematite/perovskite for an efficient water splitting system. *Nat. Commun.*, **2021**,**12**(1):4309
- [5] Zhu T, Chong M N, Chan E S. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: A review. *ChemSusChem*, **2014**,**7**(11):2974-2997
- [6] Liu G Q, Li F, Zhu Y, Li J Y, Sun L C. Cobalt doped  $\text{BiVO}_4$  with rich oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water oxidation. *RSC Adv.*, **2020**,**10**(48):28523-28526
- [7] Yalavarthi R, Zbořil R, Schmuki P, Naldoni A, Kment Š. Elucidating the role of surface states of  $\text{BiVO}_4$  with Mo doping and a CoOOH co-catalyst for photoelectrochemical water splitting. *J. Power Sources*, **2021**,**483**:229080
- [8] Pan J B, Wang B H, Wang J B, Ding H Z, Zhou W, Liu X, Zhang J R, Shen S, Guo J K, Chen L, Au C T, Jiang L L, Yin S F. Activity and stability boosting of an oxygen-vacancy-rich  $\text{BiVO}_4$  photoanode by  $\text{NiFe-MOFs}$  thin layer for water oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**,**60**(3):1433-1440
- [9] Zhang H P, Li H L, Wang Z Y, Zheng Z, Wang P, Liu Y Y, Zhang X Y, Qin X Y, Dai Y, Huang B B. Fabrication of  $\text{BiVO}_4$  photoanode consisted of mesoporous nanoparticles with improved bulk charge separation efficiency. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**,**238**:586-591
- [10] Kim T W, Ping Y, Galli G A, Choi K S. Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**:8769
- [11] Wang X, Ye K H, Yu X, Zhu J, Zhu Y, Zhang Y. Polyaniline as a new type of hole-transporting material to significantly increase the solar water splitting performance of  $\text{BiVO}_4$  photoanodes. *J. Power Sources*, **2018**,**391**:34-40
- [12] Xu H M, Fan W Q, Zhao Y, Chen B Y, Gao Y, Chen X, Xu D B, Shi W D. Amorphous iron(III)-borate decorated electrochemically treated- $\text{BiVO}_4$  photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Chem. Eng. J.*, **2021**,**411**:128480
- [13] Zhang M Y, Antony R P, Chiam S Y, Abdi F F, Wong L H. Understanding the roles of  $\text{NiO}_x$  in enhancing the photoelectrochemical performance of  $\text{BiVO}_4$  photoanodes for solar water splitting. *ChemSusChem*, **2019**,**12**(9):2022-2028
- [14] Tang F M, Cheng W R, Su H, Zhao X, Liu Q H. Smoothing surface trapping states in 3D coral-like CoOOH-wrapped- $\text{BiVO}_4$  for efficient photoelectrochemical water oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(7):6228-6234
- [15] Cheng B Y, Yang J S, Cho H W, Wu J J. Fabrication of an efficient  $\text{BiVO}_4$  -  $\text{TiO}_2$  heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(31):20032-20039
- [16] Kim K, Moon J H. Three-dimensional bicontinuous  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  photoanodes for high solar water-splitting performance at low bias potential. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(40):34238-34244
- [17] Li J L, Yuan H, Li J X, Zhang W J, Liu Y Q, Liu N, Cao H J, Jiao Z B. The significant role of the chemically bonded interfaces in  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  heterostructures for photoelectrochemical water splitting. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**,**285**:119833
- [18] Rao P M, Cai L, Liu C, Cho I S, Lee C H, Weisse J M, Yang P, Zheng X. Simultaneously efficient light absorption and charge separation in  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  core/shell nanowire photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(2):1099-1105
- [19] Gao Y Q, Yang G Q, Dai Y J, Li X L, Gao J F, Li N, Qiu P, Ge L. Electrodeposited Co-substituted  $\text{LaFeO}_3$  for enhancing the photoelectrochemical activity of  $\text{BiVO}_4$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**12**(15):17364-17375
- [20] Xiong B, Wu Y T, Du J Y, Li J, Liu B Y, Ke G L, He H C, Zhou Y.  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{BiVO}_4$  heterojunction films with integrated thermodynamic and kinetic advantages for solar water oxidation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**,**8**(37):14082-14090
- [21] Yue P F, She H D, Zhang L, Niu B, Lian R, Huang J W, Wang L, Wang Q Z. Super-hydrophilic CoAl-LDH on  $\text{BiVO}_4$  for enhanced



- photoelectrochemical water oxidation activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**,**286**:119875
- [22]Huang J W, Liu T T, Wang R F, Zhang M Y, Wang L, She H D, Wang Q Z. Facile loading of cobalt oxide on bismuth vanadate: proved construction of p-n junction for efficient photoelectrochemical water oxidation. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**,**570**:89-98
- [23]Marschall R. Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(17):2421-2440
- [24]Wang Q Z, Niu T J, Wang L, Yan C X, Huang J W, He J J, She H D, Su B T, Bi Y P. FeF<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction photoelectrodes and evaluation of its photoelectrochemical performance for water splitting. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**337**:506-514
- [25]Zhao F, Li N, Wu Y, Wen X J, Zhao Q, Liu G, Li J P. BiVO<sub>4</sub> photoanode decorated with cobalt-manganese layered double hydroxides for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**,**45**(56):31902-31912
- [26]Kim J H, Jang Y J, Choi S H, Lee B J, Kim J H, Park Y B, Nam C M, Kim H G, Lee J S. A multitude of modifications strategy of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorod photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting activity. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(26):12693-12700
- [27]Bai H Y, Li X, Zhao Y, Fan W Q, Liu Y, Gao Y, Xu D B, Ding J R, Shi W D. Fabrication of BiVO<sub>4</sub>-Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, **538**: 148150
- [28]Li S S, Su Y K. Improvement of the performance in Cr-doped ZnO memory devices via control of oxygen defects. *RSC Adv.*, **2019**,**9**(6): 2941-2947
- [29]Özacar M, Poyraz A S, Genuino H C, Kuo C H, Meng Y T, Suib S L. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2013**,**462-463**:64-74
- [30]Dom R, Subasri R, Hebalkar N Y, Chary A S, Borse P H. Synthesis of a hydrogen producing nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> visible light photocatalyst using a rapid microwave irradiation method. *RSC Adv.*, **2012**, **2**(33):12782
- [31]Song H, Zhu L P, Li Y G, Lou Z R, Xiao M, Ye Z Z. Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures and highly efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(16):8353-8360
- [32]Lian L, Hou L R, Zhou L, Wang L S, Yuan C Z. Rapid low-temperature synthesis of mesoporous nanophase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with enhanced lithium storage properties for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(90): 49212-49218
- [33]Xu Y, Schoonen M A A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.*, **2000**,**85**(3/4):543-556
- [34]Wang S C, Chen P, Yun J H, Hu Y X, Wang L Z. An electrochemically treated BiVO<sub>4</sub> photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(29):8500-8504