

N 掺杂 FeNi 催化剂提升 Fe₂O₃ 光阳极析氧活性

罗 亿^{1,2}, 毕迎普^{1*}

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

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 光电催化分解水技术可将太阳能直接转化为清洁、可储存的氢能源, 然而目前光阳极普遍存在析氧动力学缓慢、光生载流子复合快等问题导致太阳能分解水转换效率较低。我们在 Fe₂O₃ 纳米棒光阳极表面修饰 N 掺杂 FeNi 催化剂 (Fe₂O₃-FNNO), 在 1.23 V 时光电流密度达到 2.5 mA·cm⁻² (AM 1.5G, 100 mW·cm⁻²), 相比未修饰 Fe₂O₃ 光阳极性能提升 2.5 倍 (1.0 mA·cm⁻²)。进一步研究表明, FeNi 催化剂与 Fe₂O₃ 之间的 N-O 界面键合能够有效促进光生电子-空穴高效分离与转移, 光生空穴快速转移至 FeNi 催化剂表面活性位, 从而大幅度提高析氧催化活性与稳定性。该研究工作作为构筑高效稳定的 Fe₂O₃ 光阳极提供了新的研究思路。

关键词: 太阳能; Fe₂O₃ 光阳极; N 掺杂; FeNi 催化剂; 水氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.003

近年来, 化石燃料燃烧释放 CO₂ 气体导致全球温室效应愈加明显。因此, 需要迫切探索可持续、零碳排的绿色可再生燃料替代目前广泛应用的传统化石能源^[1-4]。自 1972 年 Fujishima 与 Honda 首次报道了光照 TiO₂ 单晶光阳极可以将水直接分解为氢气和氧气以来^[5], 太阳能光电催化水分解技术 (PEC-water splitting) 受到广泛关注与大量研究^[6-7]。然而, 目前光电催化水分解技术普遍存在光生电子-空穴复合严重、载流子迁移率低、水氧化动力学缓慢等问题^[8-11], 导致太阳能-氢能转换效率 (STH) 仍然较低, 极大限制了光电催化水分解技术的大规模应用。因此, 研究人员探索并制备了不同的光阳极材料, 譬如三氧化钨 (WO₃)、钒酸铋 (BiVO₄)、氧化铁 (Fe₂O₃)、氮化钽 (Ta₃N₅) 等^[12-15]。在这些半导体材料中, Fe₂O₃ 由于具有合适的带隙宽度 (约 2.1 eV) 以及无毒、成本低廉、结构稳定等特性受到广泛关注^[16]。然而, Fe₂O₃ 本身存在光生电子-空穴传递距离短 (约 3 nm), 导电能力差 (约 0.05 cm²·V⁻¹·s⁻¹), 载流子寿命短 (3~10 ps) 及表面析氧动力学缓慢等关键问题, 导致 Fe₂O₃ 光阳极实际水分解性能与理论光电流密度相差较大^[17-19]。因此, 如何对 Fe₂O₃ 光阳极进行结构

优化进而提高其光电水分解性能仍面临一些挑战。

最近, 研究人员通过元素掺杂、钝化层构筑、形貌调控等策略提高 Fe₂O₃ 光阳极的光电催化活性^[20-23]。其中, 在 Fe₂O₃ 光阳极表面构筑析氧催化剂, 可以有效提高其光电催化分解水性能, 例如: 利用 Fe、Co、Ni 三种过渡金属元素进行不同组合与设计, 如氧化物、硫化物、磷化物等, 修饰于 Fe₂O₃ 表面可以大幅度提升析氧活性^[24-26]。而在这些化合物中, FeNiOOH 催化剂 (FeNi) 因其具有无晶序、活性位点丰富等特点, 被证实能够有效促进光生载流子分离, 降低水分解过电位, 提高光电催化分解水性能^[27]。目前 FeNi 催化剂的修饰方法主要采用电化学沉积、光电沉积以及化学水热, 然而这些方法在 FeNi 催化剂沉积过程中会破坏 Fe₂O₃ 光阳极表面结构, 同时助催化剂层厚度难以准确控制^[28-30], 导致 FeNi 催化剂在提升 Fe₂O₃ 光阳极析氧活性中的作用有限。因此, 如何实现 FeNi 催化剂与 Fe₂O₃ 光阳极界面可控构筑仍然需要进一步探索。

在本研究中, 我们在 Fe₂O₃ 纳米棒光阳极表面可控构筑 FeNi 催化剂基础上, 利用 NH₃ 还原形成 N 掺杂的 FeNi 催化剂 (FeNiNO_x, FNNO), 从而大幅

收稿日期: 2024-09-02; 修回日期: 2024-10-10。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 22372181)(The National Natural Science Foundation of China(No. 22372181))。

作者简介: 罗亿 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事于光电催化研究。E-mail: luoyi@licp.cas.cn (Luo Yi(1997-), male, master degree candidate, mainly engaged in photoelectrocatalysis. E-mail: luoyi@licp.cas.cn)。

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

度提升 Fe_2O_3 光阳极的光电催化分解水析氧活性。在 1.23 V vs. RHE 时, AM 1.5G($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 光照下, 该光阳极 (Fe_2O_3 -FNNO) 的光电催化分解水电流密度达到 $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。进一步通过 XPS 等表征技术研究发现: N—O 界面键合有助于调控 FeNi 催化剂与 Fe_2O_3 的电子结构, 提高 FeNi 催化剂中 Ni^{3+} 与 Fe^{2+} 的比例, 促进光生电子-空穴分离与转移, 从而实现光电催化分解水性能大幅度提高。相关研究为设计构建高活性及稳定性的 Fe_2O_3 光阳极提供了切实可行的研究思路和策略。

1 实验部分

1.1 主要药品

实验用水为去离子水 ($18.3 \text{ M}\Omega$)。基底材料为经氟化的二氧化锡导电薄膜镀层的 (FTO) 玻璃 (尺寸面积: $2.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$): 将 FTO 玻璃依次以 CH_3COCH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和去离子水的顺序分别进行超声处理 35~40 min 左右。尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, AR), 六水合二氯化镍 ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR), 六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR), 双氧水 (H_2O_2 , 质量浓度 30%, AR)。以上所用药品均为国药集团, 相应纯度均未做进一步的措施。

1.2 主要装置

气相实时分析仪 (7890A 型, Agilent); 在线氢-氧气实时分析装置 (Lab-solar 6A 型, 泊菲莱科技); 超高分辨电子扫描显微镜 (SU8020 型, 日立); 高分辨电子透射显微镜 (TF20 型, FEI); 电化学测试实验站 (CHI 660D 型, 上海辰华); X-射线检测仪 (PANalytical); 紫外-可见光吸收仪 (UV-2550, 岛津); 瞬态吸收光谱仪 (LP980, Edinburgh); X-射线光电子测试仪 (E-250Xi, 赛默飞)。

2 制备与表征

2.1 催化剂材料制备

纳米棒 Fe_2O_3 光阳极: 依次采用水热和高温煅烧的方法得到纳米棒状的 Fe_2O_3 光阳极材料^[31-32]。首先将一片 FTO 与 60 mL 溶有 1.22 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.27 g 尿素的溶液一起置于 100 mL 的反应釜内, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱环境进行恒温水热 10 h 后冷却至室温, 得到淡黄色的 β - FeOOH 片并进行去离子冲洗、干燥。再将 β - FeOOH 片置于马弗炉内以 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h 后降温, 最终得到红色的 Fe_2O_3 光阳极。

Fe_2O_3 - FeNiOOH 复合光阳极: 将煅烧后得到的 Fe_2O_3 光阳极置于由 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mL, 10 mmol) 和 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.5 mL, 10 mmol) 所混合的溶液中, 静置 15 min 后滴入 2 mol 的 NaOH 溶液使溶液至微碱性 (pH 约 8 左右) 并再次静置 45 min。最后取出该片并用去离子水冲洗、干燥, 最终得到 Fe_2O_3 - FeNiOOH 光阳极。

Fe_2O_3 -FNNO 复合光阳极: 将得到的 Fe_2O_3 - FeNiOOH 光阳极放置于石英管内, 在以 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速的 NH_3 气氛下以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升高至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 0.5 h 后冷却至室温状态, 最终得到 Fe_2O_3 -FNNO 光阳极。

2.2 光阳极材料的表征

高分辨率电子扫描显微镜 (操作电压 5.0 kV) 与电子透射显微镜 (操作电压 200.0 kV) 表征电极的形状、大小及晶格间距参数; X-射线结构表征衍射 (XRD) 操作电压与电流大小依次为 50.0 kV 及 50.0 mA, 放射来源为 Cu $K\alpha$ 靶材, 角度测量幅度为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 仪器扫速 $5 \text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$, 以检测材料内部的晶型、结构及构成; 拉曼光谱 (Raman) 在 532 nm 的激光下对电极材料的本征结构进行相应表征测试; X-射线光电子表征与测试 (XPS) 用于材料的元素种类、构成与电荷情况, 最终测试数据根据碳原子 1s 电子轨道所对应的 284.8 eV 处并对相应元素依次矫正; UV-2550 型吸收仪 (岛津) 表征测试以硫酸钡为标样, 根据紫外-可见光吸收曲线对相应材料进行实验; 瞬态吸收光谱 (TAS) 所用 LP980 的激发光源为波长 355 nm 的激光, 氙灯为泵浦光谱。

2.3 光电化学性能测试

以实验制备得到的电极材料为工作电极, 铂片为辅助电极, 由饱和 KCl 溶液装填的 Ag/AgCl 电极为参比相组装的三电极体系在电化学测试实验站的偏压驱动下进行光电化学及电化学性能测试。对于 Fe_2O_3 光阳极, 其相应电解液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液 (pH=13.6), 并以模拟太阳光作为辐射源: 光源配置为 FX-300 型的氙灯 (泊菲莱科技)。根据 PM320E 型号的能量辐射测试仪 (美国索雷博光电科技有限公司) 与附配的 S310-C 型探测端 ($0.193 \text{ }\mu\text{m}$), 将辐照源矫正为 AM 1.5G、强度为 $100.0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的实验光照环境。

电流密度-电压 (LSV) 曲线: 根据 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速在 -0.4 到 0.6 V (vs. Ag/AgCl) 的范围内进行实验, 依据下列公式 (1) 将偏压转化成标准状态下的 RHE:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0 + 0.059 \text{ 1 pH} \quad (1)$$

其中, E_{RHE} 为标准条件下氢气流电极的电位 (V); $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 为光电极相较于 Ag/AgCl 参比电极电位 (V); 比电极电位 (V); $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ 为标准状态下 Ag/AgCl 参比电极电位 (通常为 0.20 V); pH 为电解液酸碱度 (1.0 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液酸碱度通常为 13.6)。

阻抗测试 (EIS) 的 Nyquist 图谱是在 1.23 V (vs. RHE) 的光照辐射条件下得到, 在 10⁻¹~10⁵ Hz 的频率幅度中以 10.0 mV 大小的 AC 振幅实验, 对应测试结果根据 Zview 拟合得到最终拟合结果. 外加偏压下的光电转换效率 ABPE (%) (AM 1.5G) 按照公式 (2) 进行换算:

$$\text{ABPE} = [J_{\text{ph}} \times (1.23 - |V_{\text{b}}|) / P_{\text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

其中, V_{b} 为施加在工作电极与对电极之间的外部电偏压 (V); J_{ph} 为外部电偏压下的光电流密度 (mA·cm⁻²); P_{in} 为入射光照辐射强度 (100 mW·cm⁻²).

入射光子-电流转化效率 (IPCE, %): 根据入射单色电子转化至工作电极与对电极间的光电流的效率大小来衡量光阳极半导体材料的 PEC 水分解性能. 利用光源为 300 W 全光谱氙灯与单色仪进行测试, 且测试时偏压为 1.23 V (vs. RHE), 其换算公式 (3) 如下:

$$\text{IPCE} = [1240 \times J_{\text{ph}(\lambda)} / (P_{\text{light}} \times \lambda)] \times 100\% \quad (3)$$

其中, $J_{\text{ph}(\lambda)}$ 为特定光照辐射波长 λ 实验条件下的光电流密度 (mA·cm⁻²); λ 为入射光波长 (nm); P_{light} 为入射光在不同波长下的光功率密度 (mW·cm⁻²).

根据实时氢-氧气检测装置与气相实时分析相联接, 于 AM 1.5G 与功率为 100 mW·cm⁻² 辐射环境以及 1.0 mol·L⁻¹ 的 KOH 电解液中对 Fe₂O₃ 光阳极进行光电过程水分解产能实验. 根据整个系统中 H₂ 和 O₂ 的标准曲线, 换算为相应物质的量并按照以下公式 (4) 计算光电化学水分解的法拉第效率 (η_{F}):

$$\eta_{\text{F}} = (N_{\text{F}} / N_{\text{T}}) \times 100\% \quad (4)$$

其中, N_{F} 是根据 H₂ 或 O₂ 物质的量计算得出的电荷量 (C); N_{T} 为光电催化水分解系统的总电荷转移量 (C).

Fe₂O₃、Fe₂O₃-FeNiOOH 和 Fe₂O₃-FNNO 光电材料的表面载流子注入、分离性能大小 ($\eta_{\text{injection}}$, $\eta_{\text{separation}}$) 依据下列公式 (5)、(6) 处理:

$$\eta_{\text{injection}} = (J_{\text{H}_2\text{O}} / J_{\text{abs}}) \times 100\% \quad (5)$$

$$\eta_{\text{separation}} = (J_{\text{H}_2\text{O}} / J_{\text{H}_2\text{O}_2}) \times 100\% \quad (6)$$

其中, $J_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 H₂O 氧化时的光电流密度 (mA·cm⁻²); J_{abs} 为 Fe₂O₃ 光阳极理论完全吸收光子条件下所完全转换的电流密度 (12.5 mA·cm⁻²); $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H₂O₂ 氧化时的光电流密度 (mA·cm⁻²).

3 结果与讨论

3.1 形貌表征分析

N 掺杂 FeNi 催化剂修饰的纳米棒 Fe₂O₃ 光阳极采用水热和高温煅烧的方法合成, 其制备过程如图 1(a) 所示: 在 FTO 基底上水热生长淡黄色 β -FeOOH, 进一步经高温煅烧转化成红色的 Fe₂O₃ 光阳极, 通过浸渍与 NH₃ 热还原的方法得到 Fe₂O₃-FNNO 光阳极. 图 1(b) 为制备的 Fe₂O₃ 光阳极的俯视图 SEM 图, 可以看到其具有均匀的纳米棒结构. 相较于未修饰的 Fe₂O₃ 光阳极, Fe₂O₃-FNNO 光阳极基本保持了原来的棒状结构, 然而由于 FNNO 催化剂的修饰导致其表面粗糙度略有增加 (图 1(c)). 在图 1(d) 的截面 SEM 图可以看到 Fe₂O₃-FNNO 纳米棒平均高度在 360 nm 左右并紧密且均匀地分布于 FTO 基底形成纳米棒阵列, 有利于光生电荷快速分离及迁移. 图 1((e), (f)) 所示的高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 图可以明显发现, FNNO 催化剂以岛状形态均匀包覆于 Fe₂O₃ 光阳极表面 (图 1(e)) 并以 2~4 nm 左右的厚度与 Fe₂O₃ 构成明显的界面 (图 1(f)), 其中 Fe₂O₃ 的晶格间距经测量为 0.23 nm, 与 (002) 晶面相吻合, 由此证实了 FNNO 催化剂与 Fe₂O₃ 间具有明显的联接界面, 有利于光生载流子的高效定向迁移. 此外, 能量色散 X 射线光谱 (EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy) 研究结果表明 (图 1(g)): 除 Fe₂O₃ 中的 Fe 和 O 元素外, 同时检测到 Ni 和 N 元素, 说明 FNNO 催化剂均匀生长于 Fe₂O₃ 表面. 以上结果综合表明, FNNO 催化剂以岛状形态均匀包覆能够有效增大 Fe₂O₃ 光阳极的反应接触面积, 并且与 Fe₂O₃ 光阳极形成的键合界面能够有效实现光生载流子的定向移动, 有利于光电催化水氧化性能的提高.

3.2 光电化学性能分析

在标准光照 (AM 1.5G, 100 mW·cm⁻²) 与 1.0 mol·L⁻¹ KOH 电解液 (pH=13.6) 的反应条件下对制备的 Fe₂O₃、Fe₂O₃-FeNiOOH 和 Fe₂O₃-FNNO 依次进行光电化学性能测试. 如图 2(a) 所示, 相较于

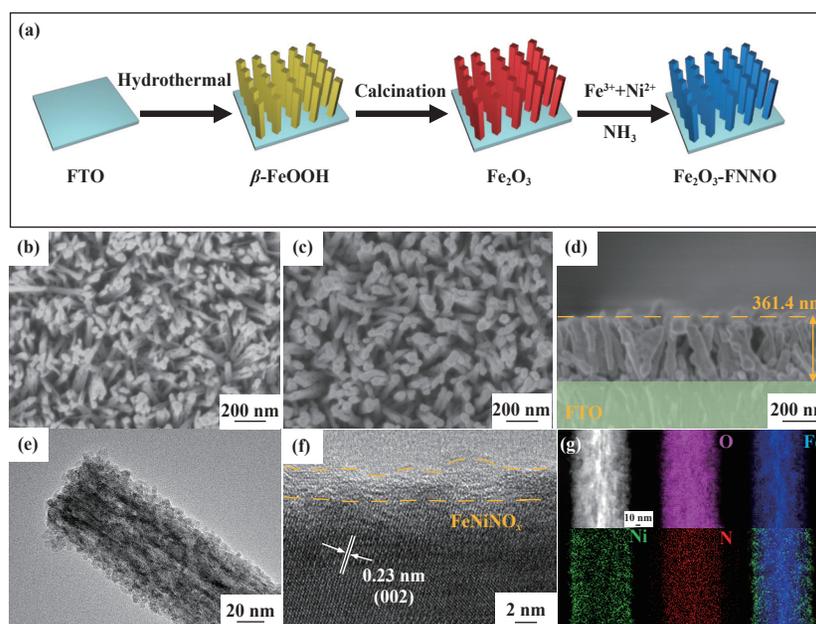


图 1 (a) Fe_2O_3 -FNNO 光阳极的实验示意流程路线; (b, c) Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 -FNNO 光阳极的 SEM 平行角度图; Fe_2O_3 -FNNO 光阳极的 (d) SEM 横侧图; (e, f) HR-TEM 图与 (g) TEM-EDS 元素分布图像

Fig.1 (a) The experimental route of Fe_2O_3 -FNNO photoanodes; (b, c) SEM images for top-view of Fe_2O_3 -FNNO and Fe_2O_3 photoanodes, respectively; (d) Cross-sections, (e, f) HR-TEM images and (g) elemental mapping Fe_2O_3 -FNNO photoanodes

Fe_2O_3 光阳极 ($1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 经 FeNi 催化剂修饰的 Fe_2O_3 光阳极可以有效降低析氧反应过电位 (负移 300 mV), 提高光电催化分解水活性, 在 1.23 V vs. RHE 下其光电流密度为 $1.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 证实了 FeNi 催化剂具有降低析氧反应过电位与提升水氧化活性的作用^[27]. 在对 FeNi 进一步 NH_3 还原处理后, Fe_2O_3 -FNNO 光阳极的光电流密度进一步提升至 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 以上研究表明: N 掺杂的 FeNi 催化剂在保持原有特性的基础上进一步提升光生载流子的转移能力, 实现光电催化分解水性能的大幅度提高. 此外, 通过对 LSV 数据进行相应公式处理得到偏压下的光电转换性能 (图 2(b), ABPE), 其相应 ABPE 数值大小顺序依次为: Fe_2O_3 -FNNO(0.28%, 0.95 V vs. RHE) > Fe_2O_3 -FeNiOOH(0.21%, 0.95 V vs. RHE) > Fe_2O_3 (0.07%, 1.12 V vs. RHE). 图 2(c) 为光阳极在 1.23 V vs. RHE 下入射光子到电流的转换效率 (IPCE), 结果表明: 在 350~600 nm 的波长范围内, Fe_2O_3 -FNNO 光阳极相比于 Fe_2O_3 -FeNiOOH 和 Fe_2O_3 光阳极, 其转换效率均大幅度提高, 进一步证实: NH_3 处理后的 FNNO 催化剂可以进一步提升光生电荷分离及迁移, 从而实现光电催化水氧化活性的大幅度提升.

通过电化学阻抗谱 (EIS) 并根据奈奎斯特图 (Nyquist plots) 拟合结果进一步研究界面间电荷转

移能力. 如图 2(d) 所示, Fe_2O_3 -FNNO 光阳极具有最小的圆弧半径, 其界面电阻值为 355.7Ω , 远低于 Fe_2O_3 -FeNiOOH (433.1Ω) 和 Fe_2O_3 (660.1Ω). 以上研究表明: FNNO 催化剂与 Fe_2O_3 的键合界面能够有效增强载流子的迁移能力以及电极-溶液界面间的电荷传输与传质能力, 从而提高 Fe_2O_3 光阳极的导电率以降低电阻对于光电水氧化过程的负面作用^[33-34]. 此外, 图 2(e) 为 Fe_2O_3 -FNNO 光阳极在 1.23 V vs. RHE 下的 i-t 稳定性测试, 其光电流密度一直保持在 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右且基本未有衰减趋势, 说明 FNNO 催化剂对于 Fe_2O_3 光阳极的结构稳定性具有一定的贡献. 在 i-t 测试的过程中对其进行了 H_2 与 O_2 的在线气相色谱法 (GC) 测定, 如图 2(e) 所示, 其光电催化水分解产生的 H_2 和 O_2 含量随着光照时间的增加呈线性增长, 其中 H_2 和 O_2 量在光照 2 h 后分别为 81.3 和 $43.2 \mu\text{mol}$, 二者的摩尔质量比接近为 2 : 1, 符合理论水分解反应的化学计量比. 图 2(g, h) 为不同光阳极体相电荷分离效率 ($\eta_{\text{separation}}$) 与表面注入效率 ($\eta_{\text{injection}}$), 相比于 Fe_2O_3 与 Fe_2O_3 -FeNiOOH 光阳极, Fe_2O_3 -FNNO 光阳极的 $\eta_{\text{separation}}$ 和 $\eta_{\text{injection}}$ 均有大幅度提升, 表明 FNNO 催化剂具有优异的光生电荷转移能力. 图 2(i) 为暗态条件下的 LSV 曲线, 在 FNNO 助催化剂的作用下, 水氧化电流随着偏压的增大而开始急剧性上升且其

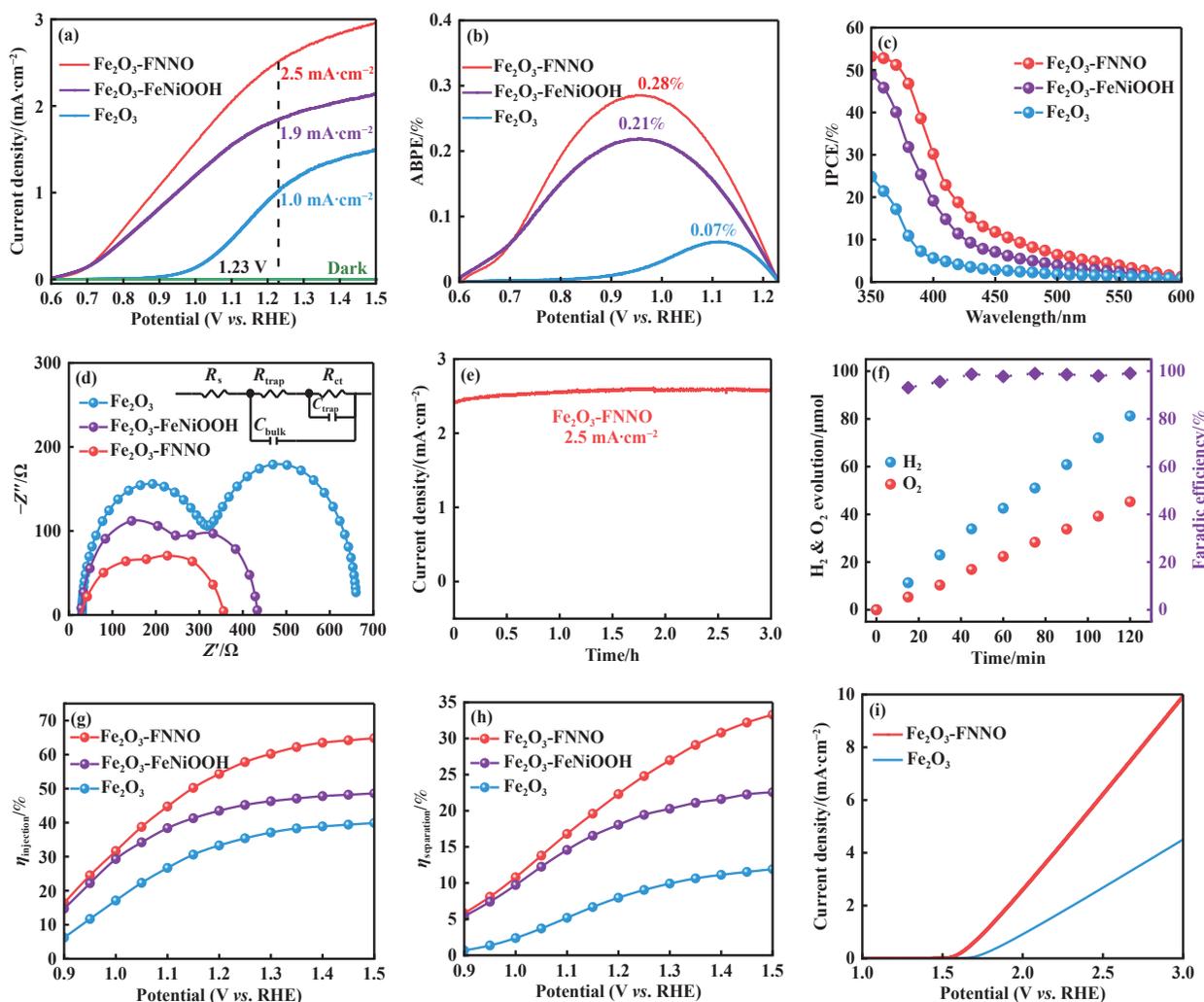


图2 Fe₂O₃、Fe₂O₃-FeNiOOH 和 Fe₂O₃-FNNO 光阳极的 (a) LSV 曲线; (b) ABPE 曲线; (c) IPCE 曲线; (d) EIS 曲线; (e) 在 1.23 V vs. RHE 偏压下的 i-t 实验; (f) 产氢产氧测试; (g) 载流子注入; (h) 载流子分离; (i) 析氧-LSV 曲线, 所有测试皆于 1.0 mol·L⁻¹ KOH 电解液中 (pH=13.6) 实验

Fig.2 (a) LSV, (b) ABPE, (c) IPCE, (d) EIS curves, (e) i-t operated at 1.23 V vs. RHE, (f) O₂ and H₂ yields within process, (g) injection of carriers, (h) separation and (i) OER-LSV curves. All of experiments were operated at 1.0 mol·L⁻¹ KOH electrolyte (pH=13.6)

增幅远大于 Fe₂O₃ 电流, 说明 FNNO 催化剂具有较大的反应表面积和丰富的 OER 活性位点, 能够有效提高 PEC 水氧化活性能力. 上述光电催化研究结果表明: 经 N 掺杂的 FeNi 催化剂能够有效增强 Fe₂O₃ 光阳极的导电能力, 并且为析氧反应提供高效的催化位点, 从而实现光电催化析氧性能的整体提升.

3.3 结构及光学性质分析

在 Fe₂O₃-FNNO 光阳极的光电催化性能基础上, 进一步对其结构与光学性质进行研究. 如图 3(a) 所示, 通过 X 射线衍射 (XRD) 表征发现, 无论是 Fe₂O₃ 还是 Fe₂O₃-FeNiOOH、Fe₂O₃-FNNO, 所

有的衍射峰都与赤铁矿标准晶相 (JCPDS No.33-0664) 相对应, 说明 FeNi 及 FNNO 助催化剂以无定型晶型结构的形式存在, 能够为析氧反应提供丰富的反应活性位点, 有助于提升光电催化析氧活性. 在拉曼 (Raman) 表征图谱 (图 3(b)) 中可以看到信号峰未发生偏移, 说明 FNNO 催化剂与 Fe₂O₃ 间仅以键合形式形成界面, 未对 Fe₂O₃ 光阳极本体结构产生影响. 图 3(c) 为不同光阳极的紫外-可见光吸收光谱图, 相比于 Fe₂O₃ 光阳极, Fe₂O₃-FeNiOOH 和 Fe₂O₃-FNNO 光阳极的吸收光谱没有明显变化, 说明催化剂的修饰并未改变 Fe₂O₃ 半导体材料的吸收带边, 且吸收带边皆为 600 nm, 与赤铁矿半导体材

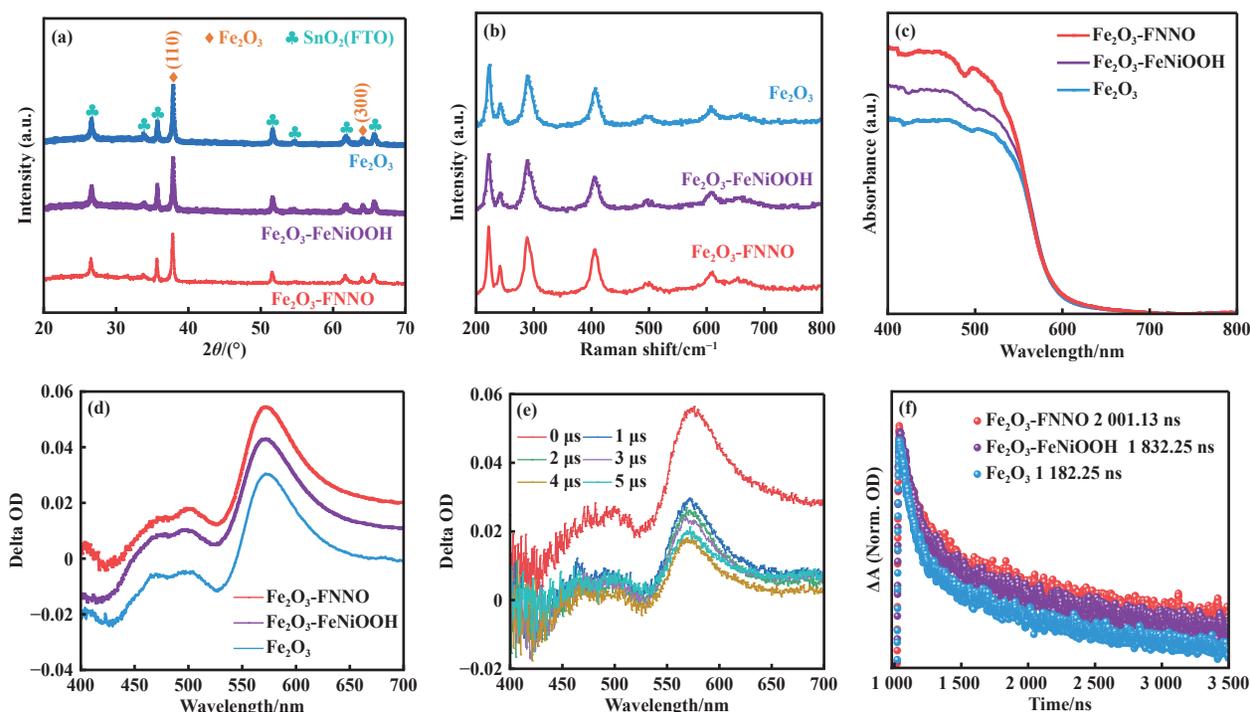


图 3 (a) Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeNiOOH}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极的 XRD 和 (b) Raman 图谱; (c) 紫外-可见漫反射光谱; (d) 激发后的 TAS 谱图; (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极激发后 0~5 μs 下的 TAS 谱图; (f) 在 570 nm 处的 TAS 动力学衰减曲线

Fig.3 (a) XRD images, (b) Raman spectra, (c) UV-Vis diffuse reflectance spectra, (d) TAS curves of Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeNiOOH}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ photoanodes; (e) TAS map from 0 to 5 μs over $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ photoanodes, (f) TAS decay curves at 570 nm

料带隙宽度对应。进一步通过瞬态吸收光谱 (TR-TAS) 对激发状态下的能量弛豫过程和电荷转移行为进行了研究, 如图 3(d) 所示, 可以明显看到 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeNiOOH}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极在 525~600 nm 左右均出现了吸收峰。其中, 相较于 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeNiOOH}$ 光阳极, 由 FNNO 催化剂修饰的 Fe_2O_3 光阳极所对应的吸收峰强度最强, 说明 FNNO 催化剂能够有效促进光阳极的光诱导吸收。图 3(e) 结果显示: 相应吸收峰的信号强度逐渐衰减这一动态变化反映了 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极的电荷寿命变化与光生空穴-电子复合现象的出现。另外, 对于 570 nm 处激发态粒子寿命的动力学表征, 根据时间分辨的吸收光谱的瞬态吸收曲线 (图 3(f)) 可以明显看到, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极的载流子寿命相比于 Fe_2O_3 得到了明显延长。以上光学测试结果表明: FNNO 催化剂与 Fe_2O_3 形成的键合界面能够有效降低光生电子-空穴复合几率并提高光阳极的光诱导吸收与载流子寿命, 有助于析氧活性的提升。

为进一步探究 NH_3 还原对 FeNi 催化剂的影响, 我们通过 X 射线光电子表征测试谱图 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 复

合电极材料的表面化学电荷状态与分布组成进行探讨^[35-37]。如图 4 所示, 对于 Fe $2p_{3/2}$ 光谱 (图 4(a)), 该信号峰可拟合成 Fe^{3+} (710.9 eV)、 Fe^{2+} (709.6 eV): 相比于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeNiOOH}$ 光阳极, NH_3 还原后 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 峰面积比值由 0.23 增至 0.42, 即 Fe^{2+} 比例的增加有助于 FeNi 催化剂与 Fe_2O_3 键合界面间光生空穴的提取, 进而有效降低光生电子-空穴复合几率, 提高 Fe_2O_3 的水氧化活性^[38-40]。同理, 在 Ni $2p_{3/2}$ 光谱 (图 4(b)) 中拟合的 Ni^{2+} (855.8 eV) 与 Ni^{3+} (857.4 eV), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 峰面积比值由 0.39 降至 0.31, 即 Ni^{3+} 比例的提升能够促进载流子的定向移动, 提高 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极的导电能力^[13]。这些结果说明 NH_3 处理能够提高 Fe^{2+} 与 Ni^{3+} 的比例, 有效调控 Fe_2O_3 表面 FeNi 催化剂的 Fe、Ni 原子的化学价态与电子结构, 实现光生电子-空穴的有效转移与析氧活性的提升。在 O $1s$ 光谱 (图 4(c)) 中, 位于 533.5 eV 的 H_2O 与 529.7 eV 的晶格氧 (O_L) 信号峰面积无明显变化, 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FNNO}$ 光阳极中的 OH 峰 (531.5 eV) 面积较 NH_3 处理前变小, 说明 NH_3 的热还原处理取代了 FeNi 催化剂中的 OH, 实现 N 的掺杂。相应地, 在 N $1s$ 光谱中

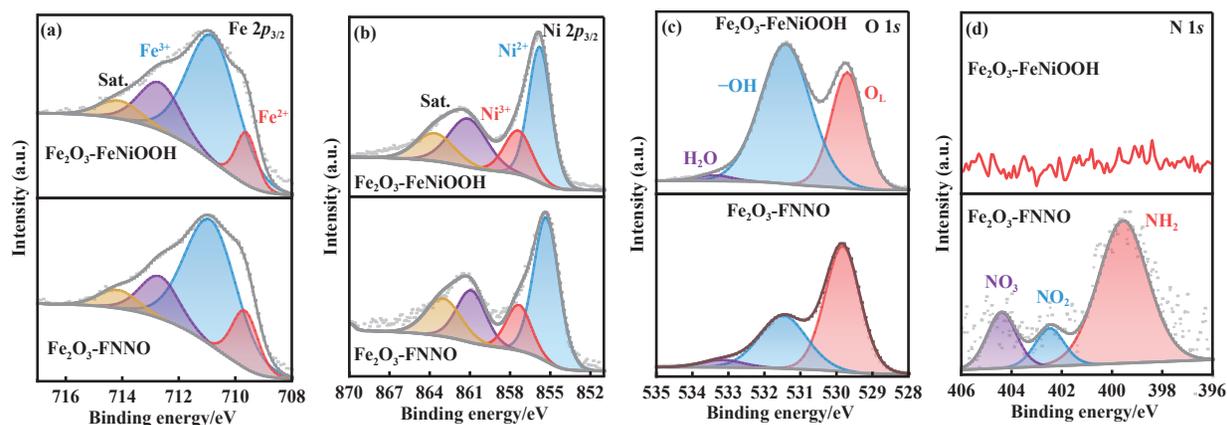


图 4 Fe₂O₃-FeNiOOH 和 Fe₂O₃-FNNO 光阳极的 (a) Fe 2p_{3/2}、(b) Ni 2p_{3/2}、(c) O 1s 和 (d) N 1s 的高分辨 XPS 光谱

Fig.4 High-resolution XPS spectra of (a) Fe 2p_{3/2}, (b) Ni 2p_{3/2}, (c) O 1s and

(d) N 1s of Fe₂O₃-FeNiOOH and Fe₂O₃-FNNO photoanodes

(图 4(d)) 分别出现了位于 399.7 eV 的 NH₂ 特征峰, 402.5 eV 的 NO₂ 特征峰以及 404.4 eV 的 NO₃ 特征峰, 证实了 N 原子与不同饱和数目的 O 原子构筑形成 N—O 价键, 实现 FeNi 催化剂与 Fe₂O₃ 光阳极界面间的有效键合. 上述各元素相应精细 XPS 谱说明: NH₃ 对于 FeNi 催化剂的改性与 N—O 价键的形成可有效调整 FeNi 催化剂的电子结构和化学价态, 从而实现了催化剂与光阳极间界面的有效键合, 增强 Fe₂O₃ 光阳极中电荷的传输以及水氧化反应, 最终实现光电催化分解水析氧活性的大幅度提高.

4 结论

总之, 我们报道了一种 FeNi 催化剂与 NH₃ 还原相结合的方法, 在 Fe₂O₃ 纳米棒光阳极表面修饰 N 掺杂 FeNi 催化剂 (Fe₂O₃-FNNO), 能够有效提高其光电催化过程中水分解析氧的活性. 其中, 在 1.23 V vs. RHE 的偏压条件下, Fe₂O₃-FNNO 复合光阳极的电流密度从 Fe₂O₃ 光阳极的 1.0 提升至 2.5 mA·cm⁻² 并有效降低 OER 过程的起始电位. 进一步的研究表明: 在 NH₃ 的作用下, 在 Fe₂O₃ 纳米棒与 FeNi 催化剂之间形成的 N—O 键合界面, 能够有效调整 FeNi 催化剂与 Fe₂O₃ 间的电子结构, 进而实现光生电子-空穴的有效分离与析氧活性的提升. 这些研究结果为构建高活性光阳极提供了新的设计路线和方法.

参考文献:

[1] Khamgaonkar S S, Taka A L, Maheshwari V. Engineering and design of halide perovskite photoelectro-

chemical cells for solar - driven water splitting[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, **34**(46): 2405414.

- [2] Peters G P, Andrew R M, Canadell J G, *et al.* Key indicators to track current progress and future ambition of the Paris Agreement[J]. *Nat Clim Change*, 2017, **7**(2): 118–122.
- [3] Guo Q, Zhao Q, Crespo-Otero R, *et al.* Single-atom iridium on hematite photoanodes for solar water splitting: Catalyst or spectator?[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(3): 1686–1695.
- [4] Cheng Xiang(程翔), Bi Ying-pu(毕迎普). Progress of TiO₂ nano-array photoanode photoelectrocatalytic water decomposition research(TiO₂ 纳米阵列光阳极光电催化水分解研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 341–365.
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [6] Wang Pan-pan(王盼盼), Wang Huan(王欢), An Wei-jia(安伟佳), *et al.* Photoelectrocatalysis hydrogen production using silicon based photoelectrodes(硅基光电极光电催化制氢)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2024, **38**(1): 94–98.
- [7] Xu X L, Dong Y, Hu Q W, *et al.* Electrochemical hydrogen storage materials: State-of-the-art and future perspectives[J]. *Energy Fuels*, 2024, **38**(9): 7579–7613.
- [8] Murphy A B, Barnes P R F, Randeniya L K, *et al.* Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2006, **31**(14): 1999–2017.
- [9] Yang Y, Niu S W, Han D D, *et al.* Progress in develop-

- ing metal oxide nanomaterials for photoelectrochemical water splitting[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, **7**(19): 1700555.
- [10] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(22): 7520–7535.
- [11] Wang J, Zhong H X, Qin X L, *et al.* An efficient three - dimensional oxygen evolution electrode[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, **52**(20): 5248–5253.
- [12] Yan L L, Dong, G J, Huang X Y, *et al.* Unraveling oxygen vacancy changes of WO₃ photoanodes for promoting oxygen evolution reaction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, **345**: 123685.
- [13] Zhang B B, Huang X J, Zhang Y, *et al.* Unveiling the activity and stability origin of BiVO₄ photoanodes with FeNi oxyhydroxides for oxygen evolution[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, **59**(43): 18990–18995.
- [14] Yoon K Y, Park J, Jung M, *et al.* NiFeO_x decorated Gematite/perovskite for an efficient water splitting system[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 4309.
- [15] Dong C Z, Zhang X, Ding Y, *et al.* Unveiling the high activity origin of NiFe catalysts decorated Ta₃N₅ photoanodes for oxygen evolution reaction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **338**(5): 123055.
- [16] Yoon K Y, Park J, Lee H, *et al.* Unveiling the role of the Ti dopant and viable Si doping of hematite for practically efficient solar water splitting[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(9): 5112–5122.
- [17] Barroso M, Pendlebury S R, Cowan A J, *et al.* Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α -Fe₂O₃) water splitting photoanodes[J]. *Chem Sci*, 2013, **4**(7): 2724–2734.
- [18] Le Formal F, Pendlebury S R, Cornuz M, *et al.* Back electron-hole recombination in hematite photoanodes for water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(6): 2564–2574.
- [19] Segev G, Dotan H, Malviya K D, *et al.* High solar flux concentration water splitting with hematite (α - Fe₂O₃) photoanodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, **6**(1): 1500817.
- [20] Wang H C, Li H M, Yang T, *et al.* Enhanced water oxidation of hematite photoanodes *via* localized *n* - *p* homojunctions induced by gradient Zn²⁺ doping[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, **34**(45): 2406545.
- [21] Ahmed M G, Kretschmer I E, Kandiel T A, *et al.* A facile surface passivation of hematite photoanodes with TiO₂ overlayers for efficient solar water splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(43): 24053–24062.
- [22] Steier L, Herraiz - Cardona I, Gimenez S, *et al.* Understanding the role of underlayers and overlayers in thin film hematite photoanodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(48): 7681–7688.
- [23] Liu G Y, Karuturi S K, Chen H J, *et al.* Tuning the morphology and structure of disordered hematite photoanodes for improved water oxidation: A physical and chemical synergistic approach[J]. *Nano Energy*, 2018, **53**: 745–752.
- [24] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, *et al.* Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co and Ni: A Review[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(12): 8069–8097.
- [25] Jiang D C, Yue Q D, Tang S, *et al.* A highly efficient photoelectrochemical cell using cobalt phosphide-modified nanoporous hematite photoanode for solar-driven water splitting[J]. *J Catal*, 2018, **366**: 275–281.
- [26] Zhang Y, Yuan S Y, Zou Y, *et al.* Enhanced charge separation and conductivity of hematite enabled by versatile NiSe₂ nanoparticles for improved photoelectrochemical water oxidation[J]. *Appl Mater Today*, 2022, **28**: 101552.
- [27] Chen D, Liu Z F, Zhang S C. Enhanced PEC performance of hematite photoanode coupled with bimetallic oxyhydroxide NiFeOOH through a simple electroless method[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **265**: 118580.
- [28] McCrory C C L, Jung S, Peters J C, *et al.* Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(45): 16977–16987.
- [29] Wang L, Dionigi F, Nguyen N T, *et al.* Tantalum nitride nanorod arrays: Introducing Ni-Fe layered double hydroxides as a cocatalyst strongly stabilizing photoanodes in water splitting[J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(7): 2360–2366.
- [30] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, *et al.* Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(18): 6744–6753.
- [31] Zhao B, Huang X J, Ding Y, *et al.* Bias-free solar-driven syngas production: A Fe₂O₃ photoanode featuring single-atom cobalt integrated with a silver-palladium cathode[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2023, **62**(5): e202213067.
- [32] Chai H, Gao, L L, Jin J. Revealing the essential role of

- iron phosphide and its surface-evolved species in the photoelectrochemical water oxidation by Gd - doped hematite photoanode[J]. *ChemSusChem*, 2022, **15**(17): e202201030.
- [33] Feng Chen-chen(冯晨晨), Zhang Ya-jun(张亚军), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress and challenges of α -Fe₂O₃ photoanode for photoelectrochemical water splitting(α -Fe₂O₃ 光阳极光电化学分解水的研究进展与挑战)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 228–241.
- [34] Kang J H, Yoon K Y. Y, Lee J E, *et al.* Meso-pore generating P doping for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Energy*, 2023, **107**: 108090.
- [35] Li M Y, Liu T Y, Yang Y, *et al.* Zipping up NiFe(OH)_x-encapsulated hematite to achieve an ultralow turn-on potential for water oxidation[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, **4**(8): 1983–1990.
- [36] Park J, Yoon K Y, Kwak M J, *et al.* Boosting charge transfer efficiency by nanofragment MXene for efficient photoelectrochemical water splitting of NiFe(OH)_x Co-catalyzed hematite[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(7): 9341–9349.
- [37] Liu G, Zhao Y, Wang K F, *et al.* Ultrasmall NiFe-phosphate nanoparticles incorporated α -Fe₂O₃ nanoarrays photoanode realizing high efficient solar water splitting[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, **6**(2): 2353–2361.
- [38] Zhang B B, Wang L, Zhang Y J, *et al.* Ultrathin FeOOH nanolayers with abundant oxygen vacancies on BiVO₄ photoanodes for efficient water oxidation[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(8): 2248–2252.
- [39] Zhang Zhen-zhen(张珍珍), Bi Ying-pu(毕迎普). Sulfur-oxygen bonded BiVO₄ photoanodes and FeNi catalysts toward efficient oxygen evolution(硫氧键合 BiVO₄ 光阳极与 FeNi 催化剂实现高效水氧化)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(6): 535–544.
- [40] Lan Yu-jie(兰钰婕), Liang Qing(梁卿), Huang Xiao-juan(黄晓卷), *et al.* Unveiling the activity origin of ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction(探究超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片高效光催化 CO₂ 还原活性)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2024, **38**(2): 121–129.

N-doped FeNi Cocatalysts for Enhancing the OER Activity in Fe₂O₃ Photoanodes

LUO Yi^{1,2}, BI Ying-pu^{1*}

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

Abstract: Photoelectrochemical (PEC) catalysis has been perceived as a promising approach in the water splitting, utilizing the drive of sunlight to yield environmentally and storable hydrogen energy. However, the photoanodes were restricted in sluggish water oxidation kinetics and high charge recombination, resulting in low energy conversion. Herein, we demonstrated the N-doped FeNi cocatalysts over the surface of pristine Fe₂O₃ photoanodes (Fe₂O₃-FNNO), whose photocurrent density could reach to 2.5 mA·cm⁻² at 1.23 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode, AM 1.5G). Further experimental and characterization studies reveal that the reduction properties of NH₃ and formation of N—O bond could enhance the ratio of Fe²⁺ and Ni³⁺ in FeNi cocatalysts to offer more active sites in the PEC water splitting. Thus, this work provides a potential and promising route to developing high-performance Fe₂O₃ photoanodes.

Key words: solar energy; Fe₂O₃ photoanodes; N-doped; FeNi cocatalyst; water oxidation