



Research  
Green Chemical Engineering—Letter

## Ni-B<sub>i</sub> 助剂用于 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光电阳极提高氧化动力学和钝化表面态

党珂<sup>a,b</sup>, 王拓<sup>a,b</sup>, 李澄澄<sup>a,b</sup>, 张冀杰<sup>a,b</sup>, 刘珊珊<sup>a,b</sup>, 巩金龙<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

<sup>b</sup> Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 January 2017

Revised 18 March 2017

Accepted 22 March 2017

Available online 17 May 2017

#### 关键词

镍-硼酸  
 $\alpha$  型三氧化二铁  
产氧反应  
助催化剂

### 摘要

本文提出了镍-硼酸(Ni-B<sub>i</sub>)助催化剂负载于 $\alpha$ 型三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)具有提升表面动力学和钝化表面态的双重作用。Ni-B<sub>i</sub>助剂的负载使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极的光电流起始电位产生230 mV的负移,1.23 V(vs. RHE)下的光电流密度也提升了2.3倍。Ni-B<sub>i</sub>助剂层中的B<sub>i</sub>促进了产氧反应的脱质子步骤。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

自Fujishima和Honda首次报道利用光电化学池体系(PEC)进行产氢反应以来[1],为满足光-燃料转化体系的严苛条件,关于不同半导体材料的研究取得了长足的进展。其中,大多数氧化物半导体材料虽然理论光电转化效率高,实际中却存在严重的表面和体相电荷复合。例如, $\alpha$ 型三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的禁带宽度仅为2.0 eV,材料本身却存在电荷分离效率低和表面产氧动力学慢的问题。

为了解决氧化物半导体材料的上述问题,很多产氧电催化剂(OEC)与氧化物半导体相耦合[2]来催化(作为PEC水分解和CO<sub>2</sub>还原反应速控步骤的)水氧化反应。除了价格昂贵的贵金属外,一些由非贵金属

(氧化物和氢氧化物)构成的OEC在提升半导体表面反应动力学方面也体现出优异性能[3]。特别是钴-磷酸(Co-P<sub>i</sub>)复合物,其作为助催化剂可显著提升Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[4]和WO<sub>3</sub>[5]等氧化物半导体材料的产氧反应(OER)性能。而Dincă等[6]发现镍-硼酸(Ni-B<sub>i</sub>)具有与Co-P<sub>i</sub>类似的电催化性能。经过元素分析,Ni-B<sub>i</sub>的分子式是NiO(OH)<sub>2/3</sub>(H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>1/3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O[6]。经过阳极活化后,Ni-B<sub>i</sub>的催化性能进一步大幅提升[7]。研究表明,Ni-B<sub>i</sub>OEC中的质子、电子的传递效率与IrO<sub>2</sub>类似且高于Ni(OH)<sub>2</sub>[6]。因此Ni-B<sub>i</sub>对于光阳极而言是一种理想的助催化剂。截至目前,Ni-B<sub>i</sub>已作为助催化剂使BiVO<sub>4</sub>表面的OER性能显著提升,相对于可逆氢电极(vs. RHE),1.23 V下的光电流密度提升了3.8倍[8]。随后,Gan等[9]报道了负载Ni-B<sub>i</sub>助催化剂后,BiVO<sub>4</sub>光电阳极在pH 9的电解液中水氧化

\* Corresponding author.

E-mail address: [jlgong@tju.edu.cn](mailto:jlgong@tju.edu.cn)

反应的光电流起始电位负移350 mV。然而，作为助催化剂，Ni-B<sub>i</sub>在PEC体系中的作用机理还没有深入研究。

这里我们提出将Ni-B<sub>i</sub> OEC负载于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极用于光能驱动水氧化过程。通过比较Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的OER动力学和电极/电解液界面后发现，Ni-B<sub>i</sub>是一种具有提高产氧反应动力学和钝化表面态作用的双功能助剂。然后，通过比较不同质子浓度下Ni-B<sub>i</sub>和NiOOH的电催化性能，对Ni-B<sub>i</sub>助剂中B<sub>i</sub>的作用进行了进一步探索。

## 2. 结果与讨论

首先采用水热法[10]合成具有纳米形貌的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极，再通过电沉积的方法[6]负载Ni-B<sub>i</sub>助催化剂(实验细节见补充材料)。发射扫描电子显微镜(SEM)谱图[图1(a)]显示，制备得到的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜呈现一维纳米棒形貌，薄膜厚度为310±76 nm(见补充材料中图S1)。负载Ni-B<sub>i</sub>助剂后，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒的形貌仍然存在，只是表面略显光滑[图1(b)]。为进一步证明Ni-B<sub>i</sub>助催化剂的存在，我们首先进行了低倍透射电子显微镜(TEM)[图1(c)]和高倍TEM[图1(d)]的表征。从图1(d)可看出，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒结晶度高，晶格条纹间距为0.27 nm，对应于结晶Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(104)晶面，选区电子衍射谱图[图1(d)插图]说明Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒是多晶结构。Ni-B<sub>i</sub>呈无定形层均匀包覆于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒表面，厚度大约为10 nm。负载助剂前后几乎相同的粉末电子衍射图谱(见补充材料中图S2)也说明Ni-B<sub>i</sub>助催化剂的无定形形态[6]。同时，电子能量损失光谱

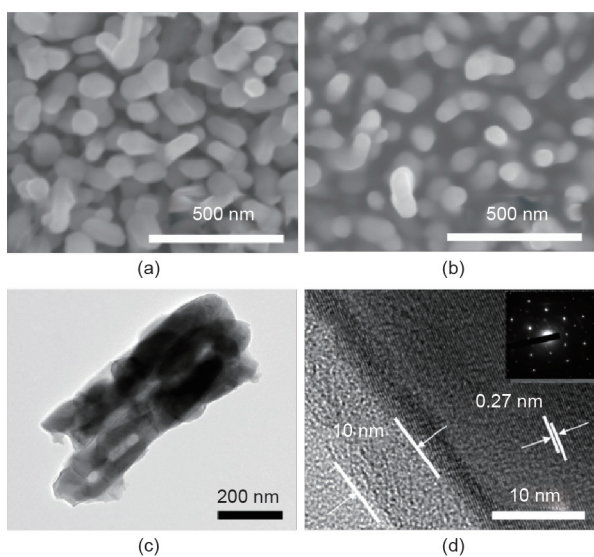


图1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a)和Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)的SEM谱图；Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的低倍(c)和高倍(d)TEM谱图，(d)中右上角的插图是对应的选区电子衍射谱图。

(见补充材料中图S3)表明，纳米棒的体相主要是铁(Fe)元素，表面主要是镍(Ni)元素和硼(B)元素。X射线光电子能谱(XPS)(见补充材料中图S4)也证明Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面Ni-B<sub>i</sub>助剂的存在。将光电极薄膜完全溶解后，通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)表征得到，助剂中Ni与B的原子比为2:1。进一步通过紫外(UV)/可见光(Vis)吸收光谱(见补充材料中图S5)看出，Ni-B<sub>i</sub>助剂的负载并未对Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极本身的光吸收有任何影响。

优化Ni-B<sub>i</sub>助剂的负载量(见补充材料中图S6)后，对最优负载量下的Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极进行了电流密度-电势(*J*-*V*)曲线的测试[图2(a)]。未负载的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极表现出的光电活性与其他用水热法制备得到的氧化铁纳米棒阵列类似，光电流起始电位为0.85 V(vs. RHE)，1.23 V(vs. RHE)下的光电流密度为0.48 mA·cm<sup>-2</sup>。而负载Ni-B<sub>i</sub>助剂后，光电流起始电位负移了230 mV，可达到0.62 V(vs. RHE)。0.62 V(vs. RHE)的光电流起始电位使Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极可以与合适的光电阴极构建自解水体系，如Cu<sub>2</sub>O基光阴极[起始电位为1.02 V(vs. RHE)][11]、CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基光阴极[起始电位约1.0 V(vs. RHE)][12]和Cu(In,Ga)Se基光阴极[起始电位为0.65 V(vs. RHE)][13]。同时，1.23 V(vs. RHE)下的光电流密度从0.48 mA·cm<sup>-2</sup>提升至1.12 mA·cm<sup>-2</sup>。这与目前报道的优良OEC负载的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的光电催化活性相当[10,14-16]。与光电流变化趋势相同，Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的光电转化效率(IPCE)也有明显的提升[图2(b)]。另外，Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极最高的施加电压的光电转化效率(ABPE)为0.16%，对应的施加电压为0.97 V(vs. RHE)，相比Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极[ABPE为0.03%，对应施加电压为1.03 V(vs. RHE)]提升了5.3倍(见补充材料中图S7)。需要注意的是，为了提高Ni-B<sub>i</sub>助剂自身的电催化性能，将Ni-B<sub>i</sub>负载于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极后需要经过阳极活化的过程(见补充材料的实验部分)，这一过程可能也会提高Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自身的水氧化活性进而导致最终的活性提升。因此我们也设计实验排除了这一活化过程对于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极自身的活性影响(见补充材料中图S8)。通过1.23 V(vs. RHE)下光照-黑暗交替的瞬态光电流测试(见补充材料中图S9)发现，负载Ni-B<sub>i</sub>助催化剂后Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产生的瞬态尖峰电流有所降低，这说明Ni-B<sub>i</sub>助剂使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的电荷积累有效减少。通过Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极的稳定性测试发现，负载Ni-B<sub>i</sub>助催化剂后Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极自身的稳定性基本未变(见补充材料中图S10)。

为了进一步探究Ni-B<sub>i</sub>助剂的作用机理，分别测试了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电阳极在黑暗条件下[图2(c)]和光

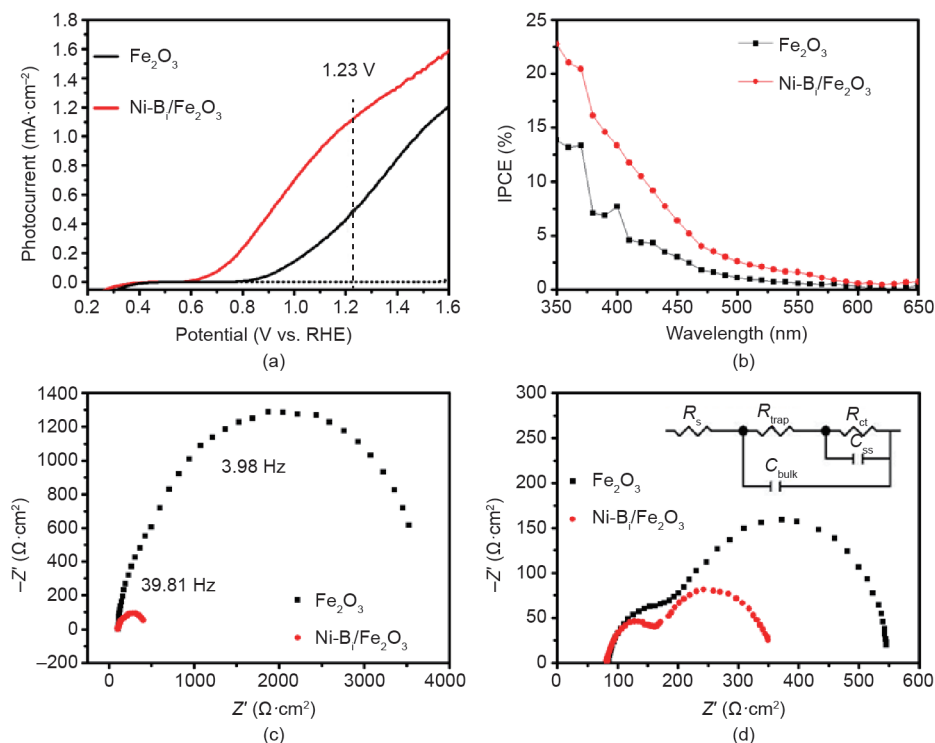


图2. (a) AM 1.5G光照下的 $J$ - $V$ 曲线; (b) 在1.23 V(vs. RHE)下的光电转化效率; 黑暗条件(c)和光照条件(d)下的电化学阻抗谱(EIS)谱图, (d)中的插图是模拟电路图。以上测试使用的电解液均为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KB}_i(\text{pH } 9.2)$ 且测试时电解液不搅拌。

照条件下[图2(d)]的电化学阻抗谱(EIS)。从图2(c)看出,  $\text{Ni-B}_i/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极对应的半圆的半径明显小于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 说明负载 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂使固液界面双电层内电荷传输阻力明显减小, 也就是说,  $\text{Ni-B}_i$ 助剂促进了电极/电解液界面处的电荷传输。光照条件下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni-B}_i/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极的电化学阻抗谱呈现双半圆特性[图2(d)], 说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电阳极内部与溶液界面处存在两个类似电容的阻抗[17]。依据此特征, 我们采用了图2(d)插入的模拟电路对所获得的电化学阻抗谱图进行数据模拟。从模拟结果(见补充材料中表S1)中可以看出, 负载 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂后串联电阻( $R_s$ )基本不变。因为负载助剂并不会改变 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与氟掺杂的氧化锡(FTO)基底间的界面, 因而这一结果是合理的。负载 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂后, 固液电阻( $R_{ct}$ )明显减小, 从 $321.3 \Omega$ 减小至 $166.9 \Omega$ , 这说明由于 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂优良的OER催化性能, 光生空穴更易从 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面导入电解液参与水氧化反应。这与黑暗条件下的EIS测试结果相吻合, 说明 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂的确可以提高 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极表面的产氧动力学。通过测试塔菲尔斜率也证明了 $\text{Ni-B}_i$ 助催化剂具有提升OER动力学的作用(见补充材料中图S11)。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 自身进行水氧化的塔菲尔斜率约为 $138 \text{ mV}\cdot\text{decade}^{-1}$ , 而负载 $\text{Ni-B}_i$ 后水氧化的塔菲尔斜率降低至约

$46 \text{ mV}\cdot\text{decade}^{-1}$ 。除了 $R_{ct}$ 外, 体相电阻 $R_{\text{trap}}$ 也有一定减小, 这是由于体相电阻一般情况下与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 体相的载流子迁移能力(导电性)有关, 也与电子/空穴的寿命(载流子分离)有关。由于助催化剂的负载并不能改变 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 材料本身的导电性, 因此 $\text{Ni-B}_i$ 助剂的负载可能对载流子分离起到一定的积极作用。也就是说, 将 $\text{Ni-B}_i$ 助剂负载于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极, 除了催化表面反应外还有其他方面的作用。接下来将从以上两方面作用进行深入探讨。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 半导体材料丰富的表面态以及所引起的费米能级钉扎效应在理论和实验中均已得到了广泛证明[18,19]。为了钝化 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的表面态, 除了包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ [20]等表面钝化层外, Wang等[21]发现在表面负载 $\text{NiFeO}_x$ 催化层也可以钝化表面态、减少或消除亥姆霍兹层内电势降, 进而使光生电压有了显著增加。光生电压的增大表明负载助催化剂也可能提升半导体材料自身的热力学性质。因此 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极起始电位的负移可以归结于两方面的原因: 动力学原因和热力学原因。

为了确定 $\text{Ni-B}_i$ 助剂具有热力学提升作用, 排除动力学因素的影响, 分别在黑暗条件和光照条件下测量了 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni-B}_i/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电阳极的稳态开路电压(OCP)[图3(a)]。从 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光电极黑暗条件下和光照条件下的开路



电压可以得到其光生电压为0.21 V。负载Ni-B<sub>i</sub>助催化剂后, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的光生电压可以达到0.72 V, 通过比较发现, 这主要是Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极在黑暗条件下的开路电压更大造成的。由于黑暗条件下的开路电压反映了电极和水溶液接触达到平衡时电极界面处的能带弯曲程度, 因此Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极在黑暗条件下的开路电压达到1.45 V(vs. RHE)说明了Ni-B<sub>i</sub>助剂使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面处的能带弯曲程度大大增加。这可能是Ni-B<sub>i</sub>助剂层钝化了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极的表面态, 减弱了界面处费米能级钉扎效应, 从而导致Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面处的能带弯曲程度增大。因此在负载Ni-B<sub>i</sub>助剂后, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光生电压的增大可归结于Ni-B<sub>i</sub>钝化表面态的作用。另外, 从莫特-肖特基曲线[图3(b)]中看出, 相比Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极, Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极的表观平带电势( $E_{FB}$ )负向移动了80 mV, 也证明了负载Ni-B<sub>i</sub>助剂由于表面态钝化使费米能级钉扎效应减弱从而使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面处能带弯曲增大[15]。除此之外, 还测试了加入牺牲剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后的光电性能(见补充材料中图S12)。因为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的暗电流起始电位基本相同[见补充材料中图12(a)], 所以此时Ni-B<sub>i</sub>助剂负载前后表面反应动力学基本相同, 也就是说, Ni-B<sub>i</sub>的表面催化作用被消除。有研究表明, 牺牲剂存在下的光电流起始电位应与 $E_{FB}$ 接近[22]。结果发现, 在牺牲剂存在下, 负载Ni-B<sub>i</sub>后光电流起始电位与 $E_{FB}$ 一样出现负移[见补充材料中图S12(b)]。因此这一结果也可归结于Ni-B<sub>i</sub>钝化表面态所

带来的热力学提升作用[23,24]。另外, 负载Ni-B<sub>i</sub>后牺牲剂存在下的光电流也略有增大[见补充材料中图S12(b)], 可能是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相的电荷传输阻力减小导致的, 这与 $R_{trap}$ 减小的拟合结果相吻合。

为了进一步证实Ni-B<sub>i</sub>助剂层具有钝化表面态的作用, 进行了光致发光(PL)光谱检测。半导体材料受到光激发后, 导带电子与价带空穴复合时会产生PL, 但是光生电子和空穴在半导体表面态处的复合不会产生PL[25]。由于在相同光激发下Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相内产生的光生电子和光生空穴数量相同, PL强度增大表明在导带和价带处的复合增加, 在表面态处的复合减少, 表面态得到钝化[26,27]。因此相比Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的PL强度较大[图3(c)], 证明Ni-B<sub>i</sub>具有钝化Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面态的作用。

我们对Ni-B<sub>i</sub>助剂中B<sub>i</sub>的作用也做了一些研究。在Ni基OER电催化剂中, 一般认为Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>是催化的活性中心[27]。Zhang等[28]认为, BiVO<sub>4</sub>表面的NiOOH中, Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>是BiVO<sub>4</sub>表面光生空穴迁移和水氧化反应的活性中心。我们的XPS数据[见补充材料中图S4(b)]显示Ni-B<sub>i</sub>助催化剂中Ni有Ni<sup>2+</sup>和Ni<sup>3+</sup>两种价态, 因此认为Ni-B<sub>i</sub>中Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>是水氧化反应的主要活性中心。另外, Trześniewski等[29]发现, 当NiOOH作为助催化剂时, 脱质子步骤是水氧化过程的速控步骤之一。考虑到B<sub>i</sub>是一种质子受体型电解液, 因此猜想Ni-B<sub>i</sub>中的

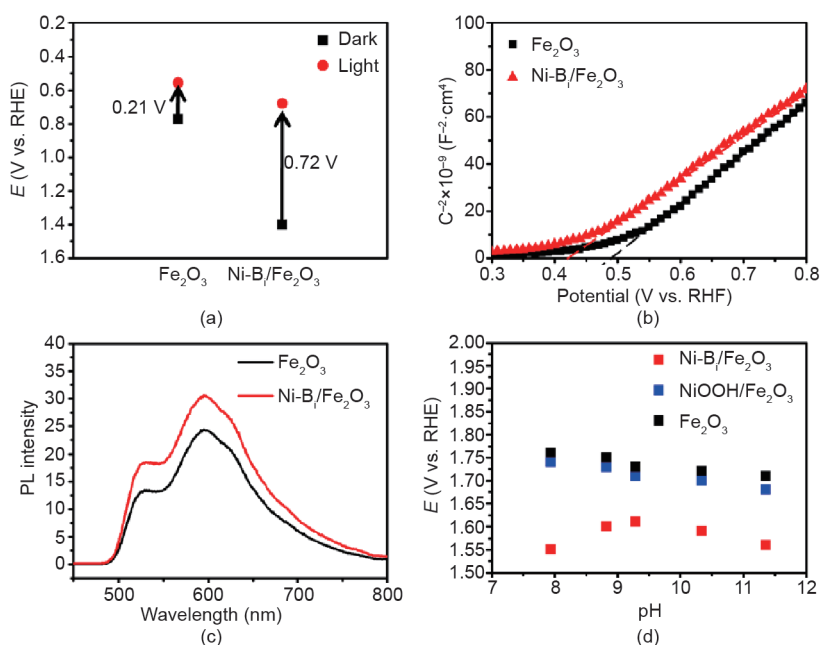


图3. (a)黑暗条件下和AM 1.5G光照条件下的开路电压(OCP)和(b)黑暗条件下测试得到的莫特-肖特基曲线, 电解液为0.5 mol·L<sup>-1</sup> KB<sub>i</sub>(pH 9.2); (c)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的PL谱图; (d)Ni-B<sub>i</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiOOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电极在不同pH的0.1 mol·L<sup>-1</sup> KB<sub>i</sub>缓冲溶液(2 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>作为支持电解质)中的OER反应过电势。

$B_i$ 可能有利于水氧化过程的脱质子步骤，进而促进水氧化反应。

为了验证以上猜想，我们在具有不同质子浓度的电解液中对有 $B_i$ 和无 $B_i$ 的Ni基助催化剂(Ni- $B_i$ 和Ni-OH)的水氧化过程进行比较，从而说明 $B_i$ 对质子的影响。我们采用光辅助电沉积的方法在 $Fe_2O_3$ 电极上负载NiOOH[17]，将 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $KB_i$ 水溶液调节至不同的pH以获得不同质子浓度的电解液。然后分别测试了Ni- $B_i/Fe_2O_3$ 、NiOOH/ $Fe_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 光电阳极在不同pH电解液中的OER反应过电势[图3(d)]。由于pH较大的电解液中质子浓度较低，更有利于水分子的脱质子步骤，而一般认为，在碱性电解液中的OER过程包含水分子脱质子和OH氧化两个步骤[30,31]，因此 $Fe_2O_3$ 和NiOOH/ $Fe_2O_3$ 光电阳极在pH较大的溶液中OER反应过电势较低[图3(d)]。相比之下，Ni- $B_i/Fe_2O_3$ 光电阳极在电解液整个pH测试范围的OER过电势都有明显降低。更重要的是，Ni- $B_i/Fe_2O_3$ 并没有体现出OER过电势与电解液pH的线性关系，在电解液pH较低(质子浓度较高)时，电解液本身并不利于脱质子步骤，OER过电势仍然较低，因此说明 $B_i$ 促进了水分子中质子的脱除[8]。Nocera等[6]在研究Ni- $B_i$  OEC时也指出，水氧化过程中，NiOOH OEC进行1电子1质子传递，而Ni- $B_i$  OEC进行1电子1.5质子传递，因此Ni- $B_i$ 传递质子的能力更强。另外，因为NiOOH和Ni- $B_i$ 的形貌几乎相同(见补充材料中图S13)[17]，所以可以排除由于助剂表面积不同导致的OER过电势不同。因此可以得出结论，Ni- $B_i$ 助催化剂中的 $B_i$ 在质子浓度高的电解液中促进了OER过程的脱质子步骤，进而促进了OER反应活性的提升。还可以看出，当pH高于9~9.5时，Ni- $B_i/Fe_2O_3$ 的OER过电势又开始降低，可能由于 $B_i$ 促进脱质子的能力有限。还需补充的是，在中性溶液中，OER过程可能是一个质子联合电子转移过程[32]，或者

是直接氧化水分子后脱质子的过程[33]，在这些情况下， $B_i$ 也可以促进质子的转移，从而提高OER的反应活性。

Ni- $B_i$ 助催化剂对于 $Fe_2O_3$ 光电阳极在动力学和热力学上的作用机理如图4所示。在未负载助剂的 $Fe_2O_3$ 光电极中，一方面光生空穴极易被表面态捕获并与光生电子在表面态处复合，另一方面由于表面态存在导致费米能级钉扎进而使 $Fe_2O_3$ 界面处的能带弯曲程度较小，这两方面均造成 $Fe_2O_3$ 光电极的光生载流子利用率较低。负载Ni- $B_i$ 助催化剂对于 $Fe_2O_3$ 光电极的改善作用分为热力学和动力学两方面。热力学上，Ni- $B_i$ 助剂能够钝化表面态，因而减弱了费米能级钉扎效应，使 $Fe_2O_3$ 界面处能带弯曲程度增大，有利于光生载流子在界面处的分离。动力学上，Ni- $B_i$ 有效提升了 $Fe_2O_3$ 表面产氧动力学，其中， $B_i$ 促进了脱质子步骤，进而促进了OER过程。

### 3. 结论

综上所述，我们提出了将Ni- $B_i$  OEC负载于 $Fe_2O_3$ 光电阳极提升OER过程。通过Ni- $B_i$ 助催化剂的负载， $Fe_2O_3$ 光电极的起始电位负向移动230 mV，达到0.62 V(vs. RHE)，在1.23 V(vs. RHE)下的光电流密度从 $0.48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升至 $1.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Ni- $B_i$ 助催化的作用机理分为动力学和热力学两个方面。动力学上，负载Ni- $B_i$ 助催化剂后，电极/电解液界面处的电荷传递阻力有明显减小，OER过程的塔菲尔斜率明显减小， $Fe_2O_3$ 表面OER动力学显著提升。热力学上，Ni- $B_i$ 助催化剂可钝化 $Fe_2O_3$ 的表面态，使PL强度增强，减弱费米能级钉扎效应，从而使 $Fe_2O_3$ 界面处的能带弯曲程度增大、光生电压增大、表观平带电势负移。在Ni- $B_i$ 助催化剂进行OER的过程中， $B_i$ 促进了水分子脱质子步骤进而促进了OER反应活性的提升。

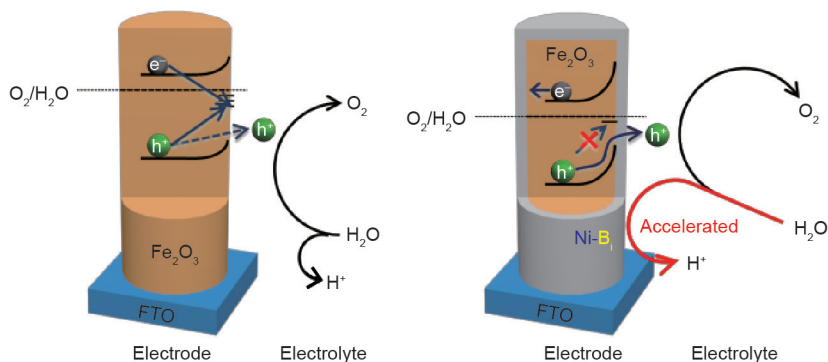


图4. Ni- $B_i$  OEC对 $Fe_2O_3$ 光电阳极的作用机理示意。

## 致谢

本研究得到了国家重点研发计划(2016YFB0600901)、国家自然科学基金(21525626, U1463205, U1662111)、高等学校博士专项研究基金(20130032120018)和高校人才引进计划(B06006)的支持。

## Compliance with ethics guidelines

Ke Dang, Tuo Wang, Chengcheng Li, Jijie Zhang, Shan-shan Liu, and Jinlong Gong declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Supplementary Information

<http://engineering.org.cn/EN/10.1016/J.ENG.2017.03.005>

Experimental section

Figs. S1–S13

Table S1

Refs. [1–7]

## References

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238(5358):37–8.
- [2] Nellist MR, Laskowski FAL, Lin F, Mills TJ, Boettcher SW. Semiconductor-electrocatalyst interfaces: Theory, experiment, and applications in photoelectrochemical water splitting. *Acc Chem Res* 2016;49(4):733–40.
- [3] Gao M, Sheng W, Zhuang Z, Fang Q, Gu S, Jiang J, et al. Efficient water oxidation using nanostructured  $\alpha$ -nickel-hydroxide as an electrocatalyst. *J Am Chem Soc* 2014;136(19):7077–84.
- [4] Zhong DK, Cornuz M, Sivula K, Gratzel M, Gamelin DR. Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation. *Energy Environ Sci* 2011;4(5):1759–64.
- [5] Seabold JA, Choi KS. Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of a  $\text{WO}_3$  photoanode. *Chem Mater* 2011;23(5):1105–12.
- [6] Dincă M, Surendranath Y, Nocera DG. Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions. *Proc Natl Acad Sci USA* 2010;107(23):10337–41.
- [7] Bediako DK, Lassalle-Kaiser B, Surendranath Y, Yano J, Yachandra VK, Nocera DG. Structure-activity correlations in a nickel-borate oxygen evolution catalyst. *J Am Chem Soc* 2012;134(15):6801–9.
- [8] Choi SK, Choi W, Park H. Solar water oxidation using nickel-borate coupled  $\text{BiVO}_4$  photoelectrodes. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15(17):6499–507.
- [9] Gan J, Lu X, Rajeeva BB, Menz R, Tong Y, Zheng Y. Efficient photoelectrochemical water oxidation over hydrogen-reduced nanoporous  $\text{BiVO}_4$  with Ni-B<sub>2</sub> electrocatalyst. *ChemElectroChem* 2015;2(9):1385–95.
- [10] Zhang P, Wang T, Chang X, Zhang L, Gong J. Synergistic cocatalytic effect of carbon nanodots and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoclusters for the photoelectrochemical water oxidation on hematite. *Angew Chem Int Ed* 2016;128(19):5945–9.
- [11] Li C, Hisatomi T, Watanabe O, Nakabayashi M, Shibata N, Domen K, et al. Positive onset potential and stability of  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based photocathodes in water splitting by atomic layer deposition of a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  buffer layer. *Energy Environ Sci* 2015;8(5):1493–500.
- [12] Berglund SP, Abdi FF, Bogdanoff P, Chemseddine A, Friedrich D, van de Krol R. Comprehensive evaluation of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting. *Chem Mater* 2016;28(12):4231–42.
- [13] Kumagai H, Minegishi T, Sato N, Yamada T, Kubota J, Domen K. Efficient solar hydrogen production from neutral electrolytes using surface-modified  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  photocathodes. *J Mater Chem A* 2015;3(16):8300–7.
- [14] Wang Z, Liu G, Ding C, Chen Z, Zhang F, Shi J, et al. Synergetic effect of conjugated  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IrO}_2$  cocatalyst on titanium-doped hematite photoanode for solar water splitting. *J Phys Chem C* 2015;119(34):19607–12.
- [15] Kim JY, Youn DH, Kang K, Lee JS. Highly conformal deposition of an ultrathin  $\text{FeOOH}$  layer on a hematite nanostructure for efficient solar water splitting. *Angew Chem* 2016;128(36):11012–6.
- [16] Ahmed AY, Ahmed MG, Kandiel TA. Modification of hematite photoanode with cobalt based oxygen evolution catalyst via bifunctional linker approach for efficient water splitting. *J Phys Chem C* 2016;120(41):23415–20.
- [17] Malara F, Minguzzi A, Marelli M, Morandi S, Psaro R, Dal Santo V, et al.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ : An effective heterostructure for photoelectrochemical water oxidation. *ACS Catal* 2015;5(9):5292–300.
- [18] Klahr B, Hamann T. Water oxidation on hematite photoelectrodes: Insight into the nature of surface states through *in situ* spectroelectrochemistry. *J Phys Chem C* 2014;118(19):10393–9.
- [19] Yatom N, Neufeld O, Toroker MC. Toward settling the debate on the role of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface states for water splitting. *J Phys Chem C* 2015;119(44):24789–95.
- [20] Le Formal F, Tetreault N, Cornuz M, Moehl T, Gratzel M, Sivula K. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers. *Chem Sci* 2011;2(4):737–43.
- [21] Du C, Yang X, Mayer MT, Hoyt H, Xie J, McMahan G, et al. Hematite-based water splitting with low turn-on voltages. *Angew Chem Int Ed* 2013;52(48):12692–5.
- [22] Kim TW, Choi KS. Nanoporous  $\text{BiVO}_4$  photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science* 2014;343(6174):990–4.
- [23] Luo Z, Li C, Liu S, Wang T, Gong J. Gradient doping of phosphorus in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoarray photoanodes for enhanced charge separation. *Chem Sci* 2016;2017(8):91–100.
- [24] Chang X, Wang T, Zhang P, Zhang J, Li A, Gong J. Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p-n heterojunction  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  photoanodes. *J Am Chem Soc* 2015;137(26):8356–9.
- [25] Xu Y, Wang X, Chen H, Kuang D, Su C. Toward high performance photoelectrochemical water oxidation: Combined effects of ultrafine cobalt iron oxide nanoparticle. *Adv Funct Mater* 2016;26(24):4414–21.
- [26] Zhang M, Luo W, Zhang N, Li Z, Yu T, Zou Z. A facile strategy to passivate surface states on the undoped hematite photoanode for water splitting. *Electrochem Commun* 2012;23:41–3.
- [27] Han L, Dong S, Wang E. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Adv Mater* 2016;28(42):9266–91.
- [28] Ye KH, Wang Z, Gu J, Xiao S, Yuan Y, Zhu Y, et al. Carbon quantum dots as a visible light sensitizer to significantly increase the solar water splitting performance of bismuth vanadate photoanodes. *Energy Environ Sci* 2017;10(3):772–9.
- [29] Trzeźniewski BJ, Diaz-Morales O, Vermaas DA, Longo A, Bras W, Koper MTM, et al. *In situ* observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: The effect of pH on electrochemical activity. *J Am Chem Soc* 2015;137(48):15112–21.
- [30] Dionigi F, Strasser P. NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes. *Adv Energy Mater* 2016;6(23):1600621–40.
- [31] Pham HH, Cheng MJ, Frei H, Wang LW. Surface proton hopping and fast-kinetics pathway of water oxidation on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (001) surface. *ACS Catal* 2016;6(8):5610–7.
- [32] Friebe D, Louie MW, Bajdich M, Sanwald KE, Cai Y, Wise AM, et al. Identification of highly active Fe sites in  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}$  for electrocatalytic water splitting. *J Am Chem Soc* 2015;137(3):1305–13.
- [33] Koper MTM. Theory of the transition from sequential to concerted electrochemical proton-electron transfer. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15(5):1399–407.