

α -Fe₂O₃ 光电催化分解水研究进展

曾淑文, 王文中

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用光电催化技术分解水制氢来获得清洁能源, 有助于缓解当前化石能源日益萎缩及二氧化碳排放污染环境带来的压力。 α -Fe₂O₃ 具有带隙合适、化学稳定性好、资源丰富以及经济可行性好等特点, 使其在光电极材料研究中一直备受青睐。但是, 由于氧化铁材料导电性差, 光生电子和空穴复合率高等原因, 限制了该材料在光电催化技术中的发展应用。从光阳极材料分解水制氢的原理出发, 综述了近年来通过形貌控制如制备多层薄膜、纳米管(核壳结构的纳米棒)及纳米网等, 引入 Sn、Si、Ti、Mn、Al、Zn 等元素以及部分元素的共掺杂, 引入氧空位及与 IrO₂、Co-Pi、Al₂O₃、石墨烯等其他材料的复合等几种途径, 促进光生载流子的迁移效率, 减少载流子的复合机率, 进一步提高光电流密度并降低启动电压, 以达到改善 α -Fe₂O₃ 性能的研究工作。

关键词: 光电催化; 水分解; 氢气; α -Fe₂O₃; 掺杂; 氧空位; 复合

中图分类号: TQ426.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0064-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.012

α -Fe₂O₃ Photoelectrocatalytic Water Decomposition

ZENG Shu-wen, WANG Wen-zhong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (SICCAS), Shanghai 200050, China)

ABSTRACT: Decomposing water using solar energy based on photo-electrochemical process has raised wide concern as a possible means of obtaining clean and renewable hydrogen fuel. It helps relieving stress from fossil energy decrease and anthropogenic CO₂ emissions to the environment. Recently, α -Fe₂O₃ has become a focus of photoelectrodes study due to its appropriate band gap, excellent chemical stability, abundant resource and economic feasibility. However, its poor electrical conductivity and high recombination rate of photo-generated electron/hole have restricted its development and application in photo-electrochemical water decomposition. Methods of improving performance of α -Fe₂O₃ photoelectrodes were summarized, including strategies of adjusting growth direction and morphology (such as multilayer films, nanotube (core-shell nanorods) and nanonet), doping with Sn, Si, Ti, Mn, Al and Zn elements, inducing oxygen vacancies and compositing with IrO₂, Co-Pi, Al₂O₃, graphene, etc. The methods could promote transfer of photo-generated carriers, reduce probability of carrier recombination, further improve reaction photocurrent density and decrease the initiative voltage, so as to improve study of improving α -Fe₂O₃ performance.

收稿日期: 2016-12-26; 修订日期: 2017-01-15

Received: 2016-12-26; Revised: 2017-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (514722, 51272303, 51272269)

Fund: National Natural Science Foundation of China(514722, 51272303, 51272269)

作者简介: 曾淑文 (1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为光催化。

Biography: ZENG Shu-wen(1993—), Male, Master, Research focus: photocatalysis.

通讯作者: 王文中 (1970—), 男, 博士, 主要研究方向为光催化技术应用。

Corresponding author: WANG Wen-zhong(1970—), Male, Ph.D, Research focus: photocatalysis.

KEY WORDS: photoelectrocatalysis; water decomposition; hydrogen; α - Fe_2O_3 ; doping; oxygen vacancies; composition

化石能源的枯竭及其使用带来的环境污染问题是全人类目前共同面对的危机。光催化分解水技术利用半导体在光激发下产生空穴和电子,分别将水氧化或还原分解为氧气和氢气,氢气作为一种清洁能源,可直接使用并且不产生二次污染。因此,开发高效的光催化分解水制氢技术将有效缓解能源和环境问题带来的压力。光催化分解水制氢技术是由 Fujishima 和 Honda^[1]在 1972 年研究 TiO_2 时提出,在此之后, Bard^[2]提出了悬浮体系光催化分解水制氢技术, Nozik^[3]和 Gratzel^[4]提出了光电催化分解水制氢的概念,进一步提升了催化分解水的效率。

提升半导体对可见光的吸收,减少光生载流子之间的复合以及提高载流子的寿命,是提升光电催化反应效率的关键步骤。半导体光阳极的效率是影响整个光电催化反应效率最关键的因素,尽管光催化分解水制氢的研究已经开展了四十多年,但是迄今为止,还未找到一种价格低廉,同时具有高效的光转化效率和良好的化学稳定性的光阳极材料,因此光催化分解水制氢技术一直没有得到实际应用。

目前,人们研究较多的光电催化制氢的阳极材料主要有 TiO_2 ^[5-7]、 WO_3 ^[8-9]、 ZnO ^[10-11]、 Ta_3N_5 ^[12-13]、 BiVO_4 ^[14]、 α - Fe_2O_3 ^[15]等。其中 TiO_2 、 ZnO 属于宽带隙材料,只能吸收太阳光中约 4% 的紫外光,导致其总的转化效率低下。 WO_3 、 BiVO_4 及 Ta_3N_5 的带隙分别为 2.6、2.4、2.1 eV,能吸收可见光,但是其光生载流子的传输效率较低,使得这些材料的实际转化效率难以达到实用化的要求。 α - Fe_2O_3 带隙为 2.1 eV^[16],能够吸收大部分的可见光,已成为最具吸引力的半导体光催化电极材料之一。由于 α - Fe_2O_3 的光生电子和空穴自由迁移程短,只有 2~4 nm,使得电子和空穴复合机率高,因此 α - Fe_2O_3 的光电催化转化效率一直很低。迄今文献报道中最高转换效率也没有超过 3%,与其理论值 16.8%^[17]还相距甚远。鉴于此,对 α - Fe_2O_3 光催化材料的研究一直是光电催化研究中的热点。

本文综述了近年来国内外利用 α - Fe_2O_3 作为光阳极材料进行光电催化分解水制氢体系的研究进展,着重就 α - Fe_2O_3 材料的形貌控制^[18]、离子掺杂^[19]、引入氧空位^[20]、材料复合^[21]等方面进行分析和总结。

1 α - Fe_2O_3 光阳极的光电原理

1.1 单电极体系的光电催化原理

半导体光电催化分解水的基本原理是(如图 1 所示),当光子能量大于半导体禁带宽度 E_g 的光照射半

导体表面时,价带电子吸收光子能量跃迁到导带而成为导带电子,同时在价带上产生空穴,光生电子-空穴对经半导体表面空间电荷层电场分离后,分别参加如下电极反应。

铂电极上的阴极还原:



半导体电极上的阳极氧化:

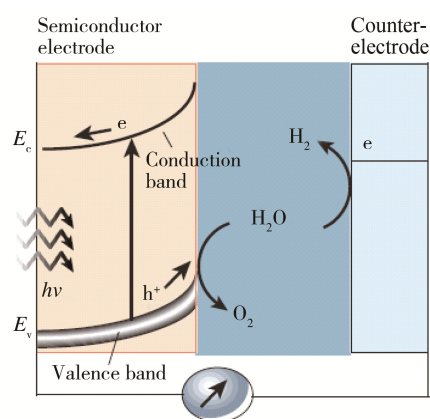
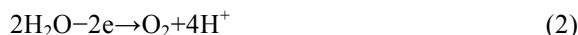


图 1 单电极光催化分解水制氢的过程

Fig.1 The process of single photoelectrocatalysis decomposition of water hydrogen production^[22]

通常, α - Fe_2O_3 半导体电极作为光电解水体系中的光阳极, Pt 等金属作光阴极,选用电导率高的盐作电解液。光激发 α - Fe_2O_3 产生的电子通过外电路转移到光阴极,而空穴迁移至电极表面将水氧化为氧气。因此,通过提升光阳极对光的吸收率,改善电子-空穴对的分离及迁移效率,才能使光电催化产氢的效率得到提高。此外,由于只存在一种电解液,光照时在光阳极处氧化所得产物容易以扩散等方式迁移到光阴极,与光阴极表面的质子还原反应竞争,也会导致制氢效率较低。

1.2 α - Fe_2O_3 光电催化材料

α - Fe_2O_3 (Hematite, 赤铁矿) 在自然界的土壤和岩石中广泛存在,是人们最早熟知的铁矿石氧化物,也是最稳定的铁氧化物。氧化铁具有典型的刚玉型结构,在垂直三重轴的平面内, O^{2-} 是四配体,即氧离子为六方密堆积,铁离子则在两个氧原子之间,填充在八面体三分之二的空位上。 α - Fe_2O_3 是一种常见的 n 型半导体氧化物,带隙为 2.1 eV,能吸收所有的紫外光以及大部分的可见光,因此其理论光电转化效率比其他宽带隙的材料要高。除此之外, α - Fe_2O_3 的光化学稳定性及其成本低,为该材料能够广泛使用奠定了基础。但是 α - Fe_2O_3 的导电性差及其光生电

子和空穴复合率高,使得该材料一直没有突破性的进展。尽管如此,研究者还是在尝试不同的合成方法使其性能有进一步的提升^[23-25]。目前, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成方法主要有以下几种:水热法、电沉积法、磁控溅射法等。

水热法是指在一定的温度和压强的条件下使水处于超临界状态,当水处于该状态下时将有反应物发生反应,通过控制反应的温度、反应的前驱体及其浓度可以得到不同形貌及尺寸的产物。L. Zhenmin 等人^[26]通过水热法制备出了沿[100]方向生长的单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒,纳米棒的直径为 30~40 nm,且分布均匀。

电沉积法是沉淀物从其水溶液中沉积到基底表面的一种方法,是一种氧化还原反应过程。电沉积过程需要在合适的电解液中进行,过程进行的难易度和沉淀物的形态及体系中氧化还原对的性质有关,同时也依赖于电解液的组成、pH 值、温度、电流密度等因素。例如, Ferapontova 等人^[27]通过电化学沉积法将 Ti 和 Zn 元素同时掺入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品中,使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的起始电压降低,光电流增大,提高了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化产氢性能。

磁控溅射法是指电子在电场的作用下,在飞向基片过程中与 Ar 发生碰撞,使其电离产生出 Ar^+ 和新的电子,新电子飞向基片, Ar^+ 在电场作用下加速飞向阴极靶,并以高能量轰击靶表面,使靶材发生溅射。Stepan Kment 等人^[28]通过不同的磁控溅射模式分别制得(110)晶面和(104)晶面单晶的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

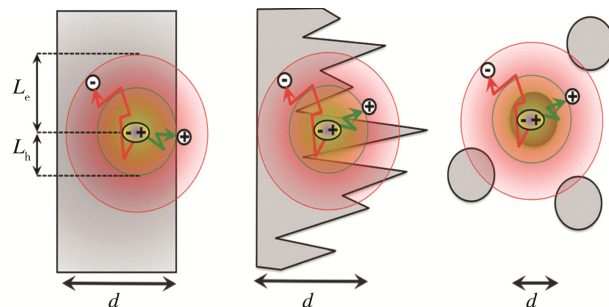
2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料的性能提升方式

2.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微结构的调控

由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光生电子和空穴扩散距离只有 4 nm,样品的尺寸越大,能够迁移至电极表面参与反应的载流子数目越少,导致样品的转化效率明显下降。因此,在通常情况下,减小样品的尺寸能够有效提升其光电转化效率。

Osterloh 等人^[29]提出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的形貌将影响 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光生电子和空穴从体相到表面的扩散行为。如图 2 所示,催化材料的尺寸越小,光生载流子扩散至表面的距离越短,到达表面的载流子越多。同时,当表面具有一定的粗糙度时,载流子迁移到表面的距离也将减小,到达表面的载流子数目将会增多,能够有效提高样品的转换效率。但是,作为电极材料,若其厚度小于光的入射厚度,则会减少样品对光的吸收。为了解决这一矛盾, Gratzel 等人^[30]设计出了这样一个结构:将样品做成多层的薄膜,使得每一层的厚度与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的光生电子和空穴的扩散距离相

当,同时多层薄膜累积的厚度也能达到光吸收的厚度,从而解决了这一问题。



d : size of simple, L_e : electron diffusion length, L_h : hole diffusion length

图2 载流子的聚集
Fig.2 Charge collection

Mano Misra 等人^[24]通过超声波电化学阳极氧化法制备出了均匀排成阵列的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管,管壁厚为 5~6 nm。这种形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以使电子和空穴沿着管壁分别到达电极基底和电极材料表面(其迁移过程如图 3 所示),从而提高了光电解水的催化性能。Lydia Helena Wong 等人^[31]通过水热和喷雾热解法得到核壳结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒,通过粉末多晶衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、电化学交流阻抗谱(EIS)、光电流-电压暂态等测试手段表征,壳层的结晶性非常好,表面缺陷态浓度大幅降低。在此结构中壳层起着重要作用,空穴不容易被缺陷所捕获,而直接到达反应场所,提高了样品的光催化反应性能。Dunwei Wang 等人^[32]用 TiSi_2 网作为模板,通过原子层沉积法得到了一层 5~7 nm 厚的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米网。这样得到的复合结构网可以利用 TiSi_2 的高导电性加速光生载流子的迁移速度,减少光生载流子的复合。

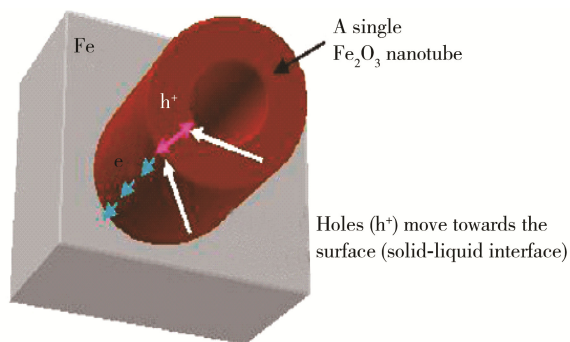


图3 载流子的迁移
Fig.3 Charge transfer

上文涉及到的多层薄膜、纳米管、核壳结构的纳米棒及纳米网等结构由于其形貌及尺寸的特殊性而使光生载流子得以快速分离迁移到表面,光电催化分解水制氢的效率得以提高。此外,晶体的生长方向也

会对样品的性能产生重要影响^[33-35]。Stepan Kment 等人^[30]通过高脉冲磁控溅射模式和中频溅射模式分别制得(110)晶面和(104)晶面为主的 α -Fe₂O₃ 薄膜,通过光电流表征,发现(110)晶面的光电流明显高于(104)晶面样品。作者认为导致这个现象的原因是(001)晶面(如[110]方向)的电导率要比其他方向的高 4 个量级,使得空穴沿[110]方向扩散的速度要高于[104]方向。

2.2 掺杂的 α -Fe₂O₃

对 α -Fe₂O₃ 进行掺杂^[34-36]也是一种可以有效提高其光电催化效率的方式。合适的离子掺杂可增加光生载流子的扩散距离,延长光生电子和光生载流子的寿命,使得光生电子和光生空穴能够更有效地与吸附在半导体表面的物质发生氧化还原反应。掺杂元素的种类、浓度等将影响样品的电子轨道构型、能级位置以及形貌,进而对半导体材料的光催化性能产生影响。与此同时,掺杂后的样品也可能形成 p 型或 n 型半导体,使这些非本征半导体的载流子密度得到大幅度的提高。提高 α -Fe₂O₃ 半导体的导电性,有利于光生电子和空穴的迁移。下面将从 Sn、Si、Ti、Mn、Al、Zn 等元素以及部分元素的共掺杂来阐述元素掺杂对 α -Fe₂O₃ 光催化产氢性能的影响。

由于 Sn 与 Fe 的离子半径很相近,而 Sn 同时是 FTO 基底的组成元素。因此,Yet Li 等人^[37]很巧妙地将 FTO 中的 Sn 掺杂进入 α -Fe₂O₃ 样品中,具体方法如下:把 FTO 和铁的前驱体放入反应釜中经水加热之后,将含有沉积物的 FTO 在 650~850 °C 下进行烧结即可得到掺杂 Sn 的 α -Fe₂O₃ 的样品。通过研究发现,掺杂后样品的形貌由原来的纳米线变为纳米珊瑚状,这种结构大大地提高了样品的比表面积,增加了发生反应的活性位点,从而提高了样品的光电催化性能。但是进一步研究发现,随着样品的比表面积的增加,会导致表面陷阱的增多,使水的氧化过程更难发生,过电压偏高,降低光电转化效率。同时,研究者利用莫特-肖特基方程计算得到掺杂 Sn 元素后载流子的浓度达到 $5.38 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。这个数值与未掺杂样品的载流子密度($10^{17}/\text{cm}^3$)相比,量级有明显的提高。载流子数目的增加将会提高样品的导电性,促进光生载流子的迁移,从而提高转化效率。

Gratzel^[38]组一直致力于 Si 掺杂的 α -Fe₂O₃ 半导体,他们以 Fe(CO)₅ 和正硅酸乙酯为前驱体,在特定温度下经常压化学气相沉积法将 Si 元素掺入 α -Fe₂O₃ 半导体中。研究发现,经过掺杂后的样品形貌发生改变,由于 Si⁴⁺离子半径较小,使得掺杂后的样品的尺寸减小到 6~15 nm,缩短了载流子的迁移路程,使更多的光生载流子到达样品表面,提高光催化性能。与此同时, Si 作为电子给体,掺杂后使 α -Fe₂O₃ 成为

n 型半导体,载流子的密度大幅提高,减小了空间电荷层的厚度,促进光生载流子的分离。但是由于样品尺寸的减小,是否存在空间电荷层值需进一步研究。研究者还指出当样品减小到与 Fe 的扩散自由程相当时,能有效地提高样品的光催化性能。

Mn 与 Fe 在元素周期表中是近邻,拥有+2、+3、+4、+7 等化学价,无论掺杂后呈现何种价态,都会使 α -Fe₂O₃ 成为非本征半导体,这将会提高 α -Fe₂O₃ 的载流子的密度,提高样品的导电性。由于 Mn 的这些特性,使得研究者对 Mn 掺杂 α -Fe₂O₃ 产生兴趣。Lydia Helena Wong 等人^[39]通过水热法将 Mn 掺进 α -Fe₂O₃ 样品中,对得到的样品进行莫特-肖特基曲线模拟,发现其斜率为正,表明掺杂后的 Mn 为 n 型半导体。进一步研究发现 Mn 的多价氧化态的存在使得空穴迁移的能量降低,有更多的空穴能迁移至表面,有利于光催化性能的提高。

将 Ti⁴⁺掺杂到 α -Fe₂O₃ 材料中的研究也开展得很多。Shuit-Tong Lee 等人^[40]通过水热法将 Ti 掺入 α -Fe₂O₃ 中,掺杂后的样品形貌由原来的纳米棒结构转变为海胆状纳米结构,后者的比表面积明显比未掺杂样品的要大,而且这种海胆状结构可以减少光生载流子的复合,从而提升样品的光电催化转换效率。与此同时, Ti 作为给电子体也将会提高 α -Fe₂O₃ 的载流子密度,也能对样品的光催化性能提高有所贡献。

除了上面所讲述的单元素掺杂外,还有不少课题组对多元素共掺杂进行了研究。Ferapontova 等人^[27]通过电化学沉积法将 Ti 和 Zn 元素同时掺入 α -Fe₂O₃ 样品中,通过研究发现掺入的 Zn 元素具有加快水氧化反应的作用,从而降低了初始电压,而掺入的 Ti 可以提高光电流密度,这样通过 Ti 和 Zn 元素的复合掺杂将有效提高光催化分解水的效率。

通过以上元素掺杂的研究表明,通过掺杂引入不同元素之后, α -Fe₂O₃ 样品的形貌将会发生变化。例如,样品的表面变得更“粗糙”,进而增加了样品的比表面积,而且样品的这种形貌变化使得某些方向的尺寸减小,这都有利于样品的光电催化性能的改善。与此同时,在掺杂后,样品由本征半导体变为 n 型非本征半导体,其载流子的密度将有 2~3 个数量级的提高,这将有效改善样品的导电性能,提高载流子的迁移速度,从而提升样品的光催化性能。

2.3 引入氧空位的 α -Fe₂O₃

近来,有不少课题组^[41-43]发现引入表面氧空位将会提升半导体光催化性能,从而引发研究者对氧空位与光催化性能之间关系的进一步研究。其实,从缺陷的角度来看,氧空位可以看作一种缺陷,是由样品本身产生的,通常称为内缺陷,以区别通过掺杂而产生的外缺陷。通常,氧空位带正电,和外缺陷中的 n

型半导体有相似的作用,可以起到增加样品中载流子的数目,提高样品的电导率从而加速空穴的迁移,减少光生载流子的复合作用,改善其光催化性能。人们进一步的研究发现,当引入氧空位后,还会对样品的能带结构、样品的表面状态等产生影响^[44]。

孙再成^[20,45]教授用 NaBH_4 处理 SrTiO_3 和 TiO_2 后,在 SrTiO_3 和 TiO_2 表面均能引入氧空位,发现其光吸收谱在不同的处理条件下有明显的变化。进一步研究发现,随着温度和时间的升高,样品的光吸收波长逐渐增加,说明氧空位引入对能带结构的影响明显。Mano Misra 等人^[23]在做 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管时,发现在氢气气氛下热处理得到的样品比在氧气下得到样品的光催化性能更好,他们认为在氢气气氛下热处理得到的样品中形成了氧空位,这些氧空位的存在可以增加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管的导电性,从而提高样品的光催化性能。Yat Li 等人^[43]在缺氧的条件下制备出了含有氧空位的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米线样品,发现该样品的载流子密度明显升高,提高了样品的导电性,促进光生载流子的迁移,从而改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化性能。

Mark Forster 等人^[46]发现,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中引入氧空位后,光电化学测量表明样品的起始电压会升高。他们使用瞬态吸收(TA)、瞬时光电流(TPC)等测试方法进一步研究发现,在引入氧空位后,样品表面有许多表面缺陷态,导致光生电子与空穴在此复合,从而使电子和空穴必须在更大的偏压下才能发生分离。为了解决这一问题,Mark Forster 在样品表面涂覆一层 Al_2O_3 将表面钝化以达到减少表面缺陷态的目的。此外,该研究组发现,引入氧空位除了使载流子密度升高外,外电路的电子将不会回到表面与空穴复合,而没有引入氧空位的样品则会发生外电路的电子与表面的空穴发生复合的现象,这一优势将能提高样品的光电流密度,从而提高其光催化性能。

2.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与其他材料的表面复合

通过表面改性或者负载新型产氧催化剂可以降低 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面过电势。Gratzel^[47]将 IrO_2 纳米颗粒负载在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面之后,不仅提高了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光解水的效率,还使得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在可见光条件下光解水产生氧气得以实现。Benjamin Klahr 等人^[48]通过原子沉积法将 Co-Pi 负载在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面,负载的 Co-Pi 能有效地收集和储存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极产生的空穴,促进光生载流子的分离,提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电催化性能。在前面也提过利用 Al_2O_3 的钝化性质,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面负载 Al_2O_3 后能降低水的氧化反应所需的偏压^[46],从而提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的产氧性能。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通过与多种碳类^[49—50]材料进行复合来提升性能的研究日益增加。其中,石墨烯由于其比表面积大、导电性优异,与许多光催化材料的复合均能

促进该材料的光催化性能,当然与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的复合也不例外。Fanke Meng 等人^[51]首先通过 Hummer 法得到石墨烯,然后将得到的石墨烯与 Fe 源经水热之后得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的复合材料。通过光电流测试发现,所需起始电压比纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的低,同时光电流又比纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 大。通过这两方面的改善可以使该材料的光催化效率明显提高。进一步地, Fanke Meng 通过 TA 测试发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的光生电子由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 迁移至石墨烯,促进了光生载流子的分离,使得更多的空穴能参加反应,光电流得到提高,降低水的氧化反应的过电势,使起始电压降低,从而促进光电催化反应。Snigdha Rai 等人^[52]对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料也有所研究,发现复合石墨烯的量对其光催化性能有影响。通过光电流和电阻测试发现,当石墨烯的质量分数为 0.2% 时,其光催化性能达到最佳值,且电阻值最小。由此, Snigdha Rai 认为当石墨烯的质量分数为 0.2% 时,其电阻最小,最有利于载流子的迁移,减少载流子的复合,从而提高了光电催化性能。而且,由于多孔性增加了其比表面积,从而增加了太阳光的吸收。此外,高比表面积还增加了反应活性位点,对光催化性能的提高也有贡献。总之, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与石墨烯的复合能从多方面改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化性能。

3 结论

综上所述,通过改变 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌,可以缩短载流子的迁移路程,促进光生载流子的迁移,减少载流子的复合。通过对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行掺杂,不仅可以改变其表面形貌,增加样品的比表面积,增加反应的活性位点,而且掺杂后的样品导电性和光生载流子的迁移速率明显提高,载流子的浓度增加,参与反应的空穴数增加,从而提高反应的光电流密度。通过引入氧空位可以从提高载流子浓度,改变样品的光吸收来提高光催化效率。通过与其他材料的复合,尤其是与石墨烯材料的复合,可以降低载流子迁移阻力,促进光生电子和空穴的分离。

不过,目前通过以上方法得到的样品性能还不能满足实际应用的要求。因此,在今后的研究中,应注重将以上方法进行组合,以达到协同促进光电催化效率的目的。与此同时,应用先进的物理化学表征技术对在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面发生的水氧化过程进行深入的分析 and 研究,进一步提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光电催化性能来满足实际应用的需求。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37—38.

- [2] BARD A J. Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photo-catalysis at Semiconductors[J]. *J Photochem*, 1979, 10: 59—75.
- [3] NOZIK A J. Photoelectrochemical Cells[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 1978, 29: 189—222.
- [4] DUONGHONG D, BORGARELLO E, GRATZEL M. Dynamics of Light-induced Water Cleavage in Colloidal Systems[J]. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 4685—4690.
- [5] RAJA R, SUDHAGAR P, DEVADOSS A, et al. Pt-free Solar Driven Photoelectrochemical Hydrogen Fuel Generation Using 1T MoS₂ Co-catalyst Assembled CdS QDs/TiO₂ Photoelectrode[J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 522—525.
- [6] KIM K, THIYAGARAJAN P, AHN H J, et al. Optimization for Visible Light Photocatalytic Water Splitting: Gold-coated and Surface-textured TiO₂ Inverse Opal Nano-net Works[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 6254—6260.
- [7] KIM K, KIM M J, KIM S I, et al. Towards Visible Light Hydrogen Generation: Quantum Dot-sensitization Via Efficient Light Harvesting of Hybrid-TiO₂ [J]. *Sci Rep*, 2013, 3: 3330.
- [8] WANG T, LYU R, ZHANG P, et al. Au Nanoparticle Sensitized ZnO Nanopencil Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 77—81.
- [9] KARGAR A, JING Y, KIM S J, et al. ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 11112—11120.
- [10] ZHENG H, OU J Z, STRANO M S, et al. Nanostructured Tungsten Oxide—Properties, Synthesis and Applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2175—2196.
- [11] QIN D D, TAO C L, FRIESEN S A, et al. Dense Layers of Vertically Oriented WO₃ Crystals as Anodes for Photoelectrochemical Water Oxidation[J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 729—731.
- [12] HARA M, CHIBA E, ISHIKAWA A, et al. Ta₃N₅ and TaON Thin Films on Ta Foil: Surface Composition and Stability[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13441—13445.
- [13] YOKOYAMA D, HASHIGUCHI H, MAEDA K, et al. Ta₃N₅ Photoanodes for Water Splitting Prepared by Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 2087—2092.
- [14] NG Y H, IWASE A, BELL N J, et al. Semiconductor/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Derived from Photocatalytic Reactions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2607—2612.
- [15] WARWICK M, KIMMO K, DAVIDE B, et al. Vapor Phase Processing of α -Fe₂O₃ Photoelectrodes for Water Splitting: An Insight into the Structure/Property Interplay[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(16): 8667—8676.
- [16] SIVULA K, FORMAL F L, GRATZEL M. WO₃-Fe₂O₃ Photoanodes for Water Splitting: A host Scaffold, Guest Absorber Approach[J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 2862.
- [17] SIVULA K, FORMAL F L, GRATZEL M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes[J]. *Chem Sus Chem*, 2011, 4: 432—449.
- [18] WHEELER D A, WANG G, LING Y, et al. Nanostructured Hematite: Synthesis, Characterization, Charge Carrier dynamics and Photoelectrochemical Properties[J]. *Sci*, 2012, 5: 6682—6702.
- [19] KIM K, KIM I H, YOON K Y, et al. α -Fe₂O₃ on Patterned Fluorine Doped Tin Oxide for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7706—7709.
- [20] TAN H, ZHAO Z, NIU M, et al. A facile and Versatile Method for Preparation of Colored TiO₂ with Enhanced Solar-driven Photocatalytic Activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 19184—19190.
- [21] SU D, JIN H, GONG Y, et al. From “Waste to Gold”: A One-pot Method to Synthesize Ultrafinely Dispersed Fe₂O₃-based Nanoparticles on N-doped Carbon for Synergistic and Efficient Water Splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11756—11761.
- [22] GRATZEL M. Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 22(1): 7—13.
- [23] MAO A, SHIN K, KIM J K, et al. Controlled Synthesis of Vertically Aligned Hematite on Conducting Substrate for Photoelectrochemical Cells: Nanorods Versus Nanotubes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 1852—1858.
- [24] MOHAPATRA S K, JOHN S E, BANERJEE S, et al. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin γ -Fe₂O₃ Nanotube[J]. *Arrays Chem Mater*, 2009, 21(14): 3048—3055.
- [25] DONG Z, KASHKAROV P, ZHANG H. Monte Carlo Study for the Growth of α -Fe₂O₃ Nanowires Synthesized by Thermal Oxidation of Iron[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(4): 524—528.
- [26] LI Z, LAI X, WANG H, et al. Direct Hydrothermal Synthesis of Single-crystalline Hematite Nanorods Assisted by 1,2-propanediamine[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 245603.
- [27] MIRBAGHERI N, WANG D, PENG C, et al. Visible Light Driven Photoelectrochemical Water Oxidation by Zn and Ti-doped Hematite Nanostructures [J]. *ACS Catal*, 2014, 4: 2006—2015.
- [28] KMENT S, SCHMUKI P, HUBICKA Z, et al. Photoanodes with Fully Controllable Texture: the Enhanced Water Splitting Efficiency of Thin Hematite Films Exhibiting Solely (110) Crystal Orientation[J]. *ACS NANO*, 2015, 9(7): 7113—7123.
- [29] OSTERLOH F E. Inorganic Nanostructures for Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2294—2320.
- [30] CESARI I, SIVULA K, KAY A, et al. Influence of Feature Size, Film Thickness and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting[J]. *Phys Chem C*, 2009, 113(2): 772—782.
- [31] GURUDAYAL, CHEE P M, BOIX P P, et al. Core-shell

- Hematite Nanorods: A Simple Method to Improve the Charge Transfer in the Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 6852—6859.
- [32] LIN Y, ZHOU S, SHEEHAN S W, et al. Nanonet-based Hematite Heteronanostructures for Efficient Solar Water Splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2398—2401.
- [33] KIM J Y, MAGESH G, YOUN D H, et al. Single-crystalline, Wormlike Hematite Photoanodes for Efficient Solar Water Splitting[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(38): 2681.
- [34] CHATMAN S, ZARZYCKI P, ROSSO K M. Spontaneous Water Oxidation at Hematite (α -Fe₂O₃) Crystal Facets[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1550—1559.
- [35] NGUYEN M T, PICCININ S, SERIANI N, et al. Photo-Oxidation of Water on Defective Hematite(0001)[J]. *ACS Catal*, 2015, 5: 715—721.
- [36] LIU J, LIANG C, ZHANG H, et al. General Strategy for Doping Impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in Hematite Nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116: 4986—4992.
- [37] LING Y, WANG G, WHEELER, et al. Sn-doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 2119—2125.
- [38] CESAR I, KAY A, MARTINEZ G, et al. Translucent Thin Film Fe₂O₃ Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-doping[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4582—4583.
- [39] GURUDAYAL, CHIAM S Y, KUMAR M H, et al. Improving the Efficiency of Hematite Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting by Doping with Manganese[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5852—5859.
- [40] DENG J, ZHONG J, PU A, et al. Ti-doped Hematite Nanostructures for Solar Water Splitting with High Efficiency[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(8): 37—38.
- [41] LIUG, HAN J, ZHOU X, et al. Enhancement of Visible-light-driven O₂ Evolution from Water Oxidation on WO₃ Treated with Hydrogen[J]. *J Catal*, 2013, 307: 148—152.
- [42] WANG J, WANG Z, HUANG B, et al. Oxygen Vacancy Induced Band-gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(8): 4024—4030.
- [43] LING Y, WANG G, REDDY J, et al. The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(17): 4074—4079.
- [44] YANG T Y, KANG H Y, SIM U, et al. A New Hematite Photoanode Doping Strategy for Solar Water Splitting: Oxygen Vacancy Generation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2013, 15: 2117—2124.
- [45] TAN H, ZHAO Z, NIU M, et al. Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Pervoskite SrTiO₃[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 10216—10223.
- [46] FORSTER M, POTTER R J, LING Y, et al. Oxygen Deficient α -Fe₂O₃ Photoelectrodes: A Balance Between Enhanced Electrical Properties and Trap-mediated Losses[J]. *Chemical Science*, 2015, 6: 4009—4016.
- [47] DAVID T S, CORNUZ M, SIVULA K, et al. Light-induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(36): 6405.
- [48] KLAHR B, GIMENEZ S, SANTIAGO F F, et al. Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with “Co-Pi”-Coated Hematite Electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 16693—16700.
- [49] KIM J Y, JANG J W, YOUN D H, et al. Graphene-carbon Nanotube Composite as an Effective Conducting Scaffold To enhance the Photoelectrochemical Water Oxidation Activity of a Hematite Film[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 9415—9422.
- [50] HOU Y, ZUO F, DAGG A, et al. Visible Light-driven α -Fe₂O₃ Nanorod/Graphene/BiV_{1-x}Mo_xO₄ Core/Shell Heterojunction Array for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Nano Letters*, 2012, 12: 6464—6473.
- [51] MENG F, LI J, CUSHING S K, et al. Photocatalytic Water Oxidation by Hematite/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. *Acs Catalysis*, 2013, 3(4): 746—751.
- [52] RAI S, IKRAM A, SAHAI S, et al. Morphological, Optical and Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃-GNP Composite Thin Films[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(34): 17671—17679.