

S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合材料的制备及其 光电化学性能研究

周艳红*, 王德宝

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266011)

摘要:通过溶剂热法成功制备了 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合材料,采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等对复合材料进行物相、形貌表征。通过电化学工作站测试复合材料的线性伏安曲线(LSV)、交流阻抗(EIS)和莫特-肖特基测试(M-S),考察了复合材料光电化学性能的增强机制。实验表明,1.23 V(vs.RHE)时,S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合材料的光电流密度(约 250 μA/cm²)大约是 Fe₂O₃(约 30 μA/cm²)的 8.3 倍。S 掺杂的 BiFeO₃ 作为空穴注入层,促使复合材料的表面空穴注入效率比 Fe₂O₃ 提高了 1.5 倍。而且,S:BiFeO₃ 催化剂层与 Fe₂O₃ 之间形成了内建电场,降低了界面电荷转移电阻,并有效加速了界面光生电子-空穴对的分离。这项工作为开发高效光电化学电极提供了一种有前景的策略,并有可能应用于其他半导体的光电水分解合成策略。

关键词:光电催化;水分解;空穴注入效率;内建电场;S:BiFeO₃;Fe₂O₃

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)03-0211-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.034

Fabrication and photoelectrochemical properties of S:BiFeO₃/Fe₂O₃ composite materials

ZHOU Yan-hong*, WANG De-bao

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266011, China)

Abstract:The S:BiFeO₃/Fe₂O₃ composite was successfully prepared via a solvothermal method, and its phase and morphology were characterized using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) and High-Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM). The photoelectrochemical performance of the composite was evaluated through linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky measurements (M-S) on an electrochemical workstation. The experimental results demonstrate that at 1.23 V vs. RHE, the photocurrent density of the S:BiFeO₃/Fe₂O₃ composite (approximately 250 μA · cm⁻²) is about 8.3 times higher than that of pristine Fe₂O₃ (approximately 30 μA · cm⁻²). The S-doped BiFeO₃ acts as a hole injection layer, improving the surface hole injection efficiency of the composite by 1.5 times over Fe₂O₃. Moreover, a built-in electric field forms between the S:BiFeO₃ catalyst layer and the Fe₂O₃ composite, which reduces the interfacial charge transfer resistance and effectively accelerates the separation of photogenerated electron-hole pairs at the interface. This work provides a promising strategy for developing high-efficiency photoelectrochemical electrodes and may be applicable to other semiconductor-based photoelectrochemical water-splitting approaches.

Key words: photoelectrocatalysis; water splitting; hole injection efficiency; built-in electric field; S:BiFeO₃; Fe₂O₃

目前,随着经济的发展和世界人口的快速增长,缓解能源危机是我们面临的巨大挑战之一,从阳光中收集清洁且可再生的能源有望满足可持续发展的迫切需求。太阳能的转化,尤其是光电化学(PEC)水分解,被认为是缓解日益严重的能源和环境问题的一种很有前景的方法^[1-2]。Fe₂O₃ 因其丰富、无毒、化学稳定性好以及合适的带隙(1.9~2.2 eV)而成为一种很有前景的光阳极材料^[3-4]。然而,Fe₂O₃ 的 PEC 活性受到光生载流子容易复合和缓慢的析氧反应动力学的限制^[5-6]。构建复合材料是一种有

效提高光电化学性能的策略^[7],因为复合材料内部的电场能够加速光生电子和空穴的传输,而且可以提高对可见光的吸收,这对提高 PEC 性能起着重要作用。

BiFeO₃ 作为一种可见光活性光催化剂在水分解^[8]方面引起了极大的关注,这是由于它具有良好的可见光吸收能力(带隙能量约为 2.1 eV)、成本低且无毒、化学稳定性良好和能带边缘适合制氢^[9]等优势。但 BiFeO₃ 光电化学活性依旧不显著,原因是受制于其差的电荷传输性能和快速的电子空穴复

收稿日期:2025-06-16;修回日期:2026-01-07

作者简介:周艳红(1979-),女,博士生,研究方向为新能源环境无机功能材料及应用,通讯联系人,154157281@qq.com。

合^[10]。因此,可将 BiFeO₃ 与 Fe₂O₃ 形成复合材料,提供更好的能带匹配,从而更好地分离光电子和空穴,并提高太阳光谱的可见光利用率。目前已经有研究人员将 BiVO₄、TiO₂ 等与 BiFeO₃ 形成复合材料用来增强光电催化分解性能^[11-12],也有报道将 Fe₂O₃ 与 BiFeO₃ 复合用于光催化降解^[13],但将该复合材料作为光阳极用于分解水的报道还没有。此外,有报道研究发现 S 掺杂可以提高半导体的载流子动力学,促进空穴传输和表面催化反应^[14]。

本工作利用溶剂热法在 Fe₂O₃ 纳米粒子上溶剂热法生长了 S 掺杂 BiFeO₃ 纳米棒催化剂(S:BiFeO₃),得到了 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合光电极。该催化剂层作为空穴注入层,提高了空穴的注入效率,而且 S:BiFeO₃ 催化剂层与 Fe₂O₃ 之间形成了内建电场,促进了电荷的转移,得到的复合光阳极 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 的光电流密度在 1.23 V(vs.RHE)时,是 Fe₂O₃ 的大约 8 倍。这种催化剂的制备方法简单可行,而且有紧密的接触界面,有利于光生载流子的分离,为构建新型光电极提供了一定借鉴意义。

1 材料与仪器

1.1 试剂与材料

九水·硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O,国药集团化学试剂有限公司]、二水·草酸(H₂C₂O₄·2H₂O,上海麦克林生化科技股份有限公司)、五水·硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O,天津博迪化工有限公司]、硫脲(CH₄N₂S,天津市北联精细化学品开发有限公司)、乙二醇(C₂H₆O₂,天津市北辰方正试剂厂)、丙酮(C₃H₆O,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

电化学工作站(CHI760E),上海辰华仪器有限公司;氙灯光源(CEL-HXUV300),北京中教金源科技有限公司;马弗炉(KSL-1100X),合肥科晶材料技术有限公司;X 射线衍射仪(D-Max-2500/PC),日本理学公司;紫外-可见固体漫反射仪(Lambda750s),美国 Perkin-Elmer 公司;扫描电子显微镜(JSM-6700F),日本电子公司;透射电子显微镜(JEM-2100),日本电子公司;X 射线光电子能谱仪(ESCALAB-Xi⁺),美国赛默飞世尔科技公司。

2 实验方法

2.1 Fe₂O₃ 光阳极的制备

将 0.5 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 0.4 g H₂C₂O₄·2H₂O 溶于 20 mL 去离子水中,充分搅拌,将 FTO 非

导电面朝上,与聚四氟乙烯内壁成 30°左右夹角用高温胶带固定,再将 12 mL 溶液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,置于 150℃烘箱,保温 10 h,自然冷至室温,将 FTO 从釜中取出,分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在 60℃烘箱中干燥 20 min,最后放入马弗炉中煅烧 550℃保温 2 h,最后得到 Fe₂O₃ 光阳极。

2.2 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合光电极的制备

称取五水硝酸铋 0.8 g 和硫脲 0.25 g,溶于 20 mL 乙二醇中。然后,将 Fe₂O₃/FTO 浸入上述混合溶液中,在 150℃下溶剂热反应 10 h。得到的电极用乙醇和去离子水洗涤 3 次,然后在 60℃的烘箱中烘干,即得到 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合光电极。

2.3 光阳极材料表征和光电化学性能测试

通过 XRD 对样品进行物相结构分析,借助扫描电子显微镜(SEM)、TEM 对样品表面形貌进行观测,采用 X 射线光电子能谱 XPS 对样品表面的元素组成进行详细分析,通过紫外-可见漫反射(UV-VisDRS)光谱仪测试了样品的光吸收特性。

所有的光电化学性能都是在 CHI760E 电化学工作站的三电极系统上进行的。饱和的 Ag/AgCl 电极(用 KCl 饱和)用作参比电极,铂片用作对电极。制备的光阳极用作工作电极。为了测量光电流密度-时间(*I-t*)和线性扫描伏安法(LSV)曲线,将工作电极(1 cm×1 cm)完全浸入 1 mol/L KOH 溶液中,并用 1.23 V 的 Xe 灯(300 W, 100 mW/cm²)照射。外加偏压与 RHE 的关系式如式(1)所示。

$$V \text{ vs. RHE} = V \text{ vs. Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

在 1.23 V(vs.RHE)下,以 0.1 Hz~100 kHz 的频率范围记录电化学阻抗谱(EIS),交流电压幅值为 10 mV。莫特肖特基(M-S)测试在无光条件下进行,测试频率为 1 000 Hz。入射光电转换效率(IPCE)的数据在单色光照射下、电压为 1.23 V(vs.RHE)时获得。IPCE 计算公式^[3]如式(2)所示。

$$\text{IPCE}(\%) = [1.240 \times J / (\lambda \times P_{\text{light}})] \times 100\% \quad (2)$$

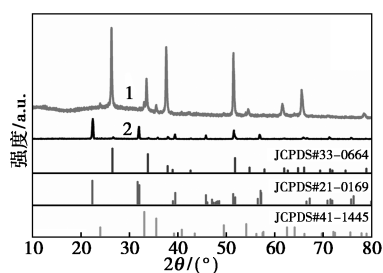
其中, λ 为单色光的波长,nm; J 为在相应波长 λ 下测得的光电流密度,mA/cm²; P_{light} 为在每个相应波长下从辐射计获得的功率密度,mW/cm²。

3 结果与分析

3.1 光阳极材料的物相结构

用 XRD 研究了样品的物相组成与晶体结构。图 1 为 Fe₂O₃ 光电极与 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极材料的 XRD 图。Fe₂O₃ 光电极的 XRD 中 5 个尖锐的

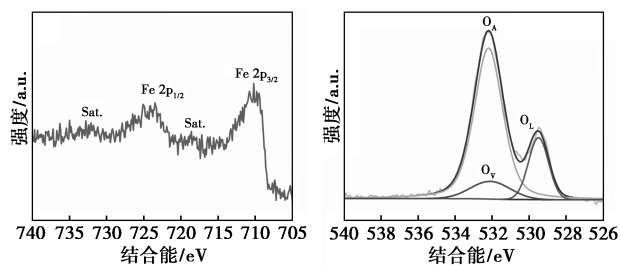
强峰对应于 FTO 玻璃中 SnO₂ (JCPDS#41—1445), 而位于 2θ 为 33.5° 和 36.5° 对应于 α -Fe₂O₃ (JCPDS #33—0664) 的 (104) 和 (110) 晶面。用溶剂热法沉积 BiFeO₃ 后, 2θ 为 22.5、32.1、39.5° 和 57.1° 强烈的峰对应于 BiFeO₃ (JCPDS#20—0169) 的 (101)、(110)、(021) 和 (300) 面。从图中可以看出, 复合催化剂层后, FTO 和 Fe₂O₃ 的峰都变弱了。由于 S 的掺杂量比较少, 因此复合材料中没有观察到 S 的 XRD 峰。



1—Fe₂O₃; 2—S:BiFeO₃/Fe₂O₃

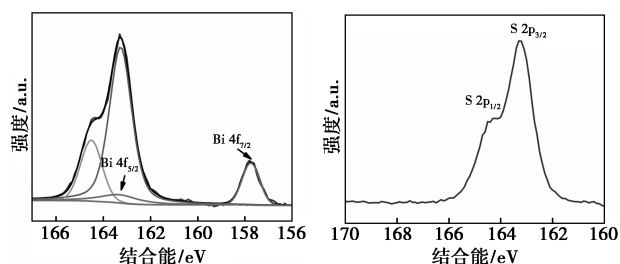
图1 所制备样品的 XRD 图谱

通过 XPS 进一步对 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 的组成和化学状态进行了检测。如图 2(a) 所示, 位于 710.4 eV 和 724.1 eV 的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 峰分别对应于 Fe₂O₃ 和 BiFeO₃ 中的 3 价氧化态^[5]。图 2(b) 中的 O 1s XPS 谱图表明, 位于 529.5 eV 和 532.2 eV 的两个不同峰可分别归因于与金属 (即 Bi 和 Fe) 结合的晶格氧 O_L 和化学吸附氧 O_A, 值得注意的是, 对应位于 532.0 eV 还有一个 S—O 键对应的峰与化学吸附氧 O_A 的峰重合^[15], 证明了 BiFeO₃ 中 S 掺杂的成



(a) Fe 2p 的 XPS 谱

(b) O 1s 的 XPS 谱



(c) Bi 4f 的 XPS 谱

(d) S 2p 的 XPS 谱

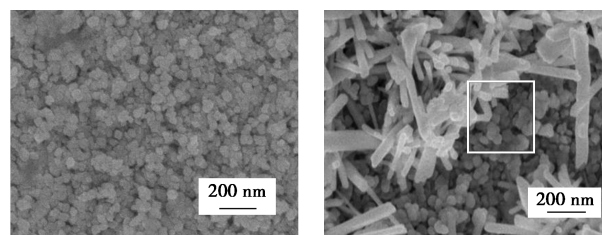
图2 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 的 XPS 图

功。Bi 4f 的 XPS 谱图 [图 2(c)] 在 157.8 eV 和 163.3 eV 处呈现两个峰, 分别归因于 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 这与 BiFeO₃ 中 Bi³⁺ 的 XPS 谱图一致^[13]。其中, Bi 4f_{5/2} 的峰与 S 2p_{3/2} 的峰重合了。图 2(d) 中显示了分别位于 163.3 eV 和 164.5 eV 的 S 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 结合能峰^[16], 证明了样品含 S 在复合材料里的成功掺杂。

3.2 光阳极材料的形貌和元素分布

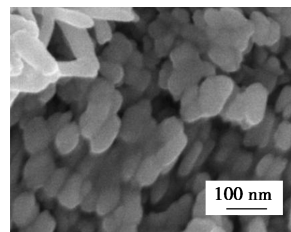
用 SEM 观察了 Fe₂O₃ 和 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合光阳极材料的表面形貌。从图 3(a) 可以观察到以硝酸铁和草酸作为前驱体溶液, 经水热反应后在空气气氛中煅烧, 得到球形或类菱形的 Fe₂O₃ 纳米粒子, 纳米粒子的直径大约为 50~100 nm, 这些粒子均匀地分散在 FTO 上, 形成一层致密的膜。从图 3(b) 可以看出, 以乙二醇为溶剂, 溶剂热法在 Fe₂O₃ 表面生长了一些散落的 S 掺杂的 BiFeO₃ 纳米棒 (S:BiFeO₃), 这些棒散落分布在 Fe₂O₃ 粒子中或表面, 直径约为 100 nm, 长度约为 500 nm。因为 1D 棒状结构有大的纵横比, 不仅有利于载流子的传输这些纳米棒, 还可以作为空穴传输通道, 促进空穴快速转移^[17]。此外, 此形貌具有高的比表面积, 因此具有较好的催化效果。

图 3(c) 是图 3(b) 红色方框内区域的局部放大图, 从图中可以看出 S:BiFeO₃ 纳米棒底部的 Fe₂O₃ 纳米粒子也仍然清晰可见, 这说明 S:BiFeO₃ 的生长并没有影响 Fe₂O₃ 的形貌。



(a) Fe₂O₃ 的 SEM 图

(b) S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 的 SEM 图



(c) S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 放大倍数的 SEM 图

图3 所制备样品的 SEM 图

为了进一步研究光电极材料的结构和结晶度信息, 测试了样品的 TEM 和 HRTEM。如图 4(a)、(b) 是 Fe₂O₃ 的 TEM 和 HRTEM 图, 从图中可以看出,

Fe₂O₃ 是类菱形纳米粒子,菱形粒子的长度为 200 nm 左右、宽为 100 nm 左右,纳米粒子表面光滑,说明结晶度好,表面缺陷态少。从图 4(b) 图中可以看出,独立的纳米粒子 0.25 nm 的晶面间距对应于 Fe₂O₃ 的(110)面,该晶面有较高的电荷转移活性^[18]。在纳米粒子表面沉积上一层 S:BiFeO₃ 纳米棒后,从图 4(c) 可以看出,BiFeO₃ 纳米棒的直径大约为 100 nm、长度大约为 500 nm,进一步从图 4(d) 图中可以看出,晶面间距为 0.28 nm 对应于 BiFeO₃ 的(110)面,晶面间距为 0.16 nm 对应于 BiFeO₃ 的(300)面,图 4(e) 是复合电极的元素面分布图,Fe、Bi、O、S 元素的存在证明了通过水热法和溶剂热法成功制备了 S:BiFeO₃/Fe₂O₃。

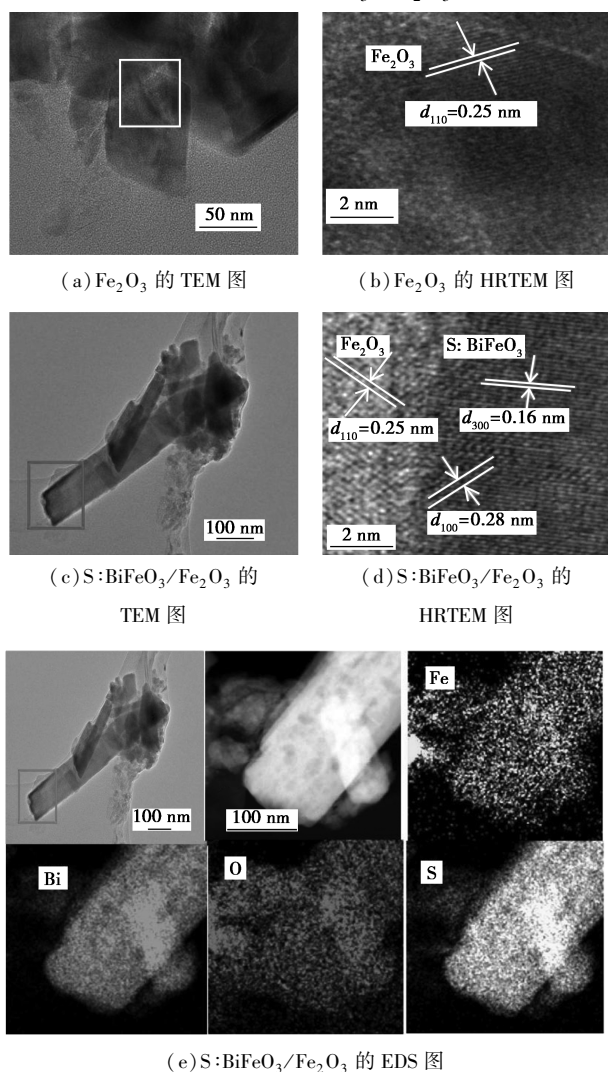


图 4 所制备样品的 TEM、HRTEM 图及 EDS 图

3.3 光阳极材料的光电化学性能

为了研究 Fe₂O₃ 光电极和 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极的光吸收性能,其 UV-Vis DRS 光谱如图 5(a) 所示,从图中可以看出 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 在可见光区

比 Fe₂O₃ 有更高的光吸收,这表明 Fe₂O₃ 光电极负载 S:BiFeO₃ 催化剂后能提高对可见光的吸收,从而提高光电催化活性,这主要归因于 BiFeO₃ 对可见光的吸收。如图 5(b) 所示,根据 Fe₂O₃ 光电极的 UV-Vis DRS 光谱和对应的 Tauc 图计算得到 Fe₂O₃ 的带隙(E_g)为 1.95 eV。

荧光光谱(PL)是指物质在某一波长光的激发下得到能量,电子-空穴分离再复合发光,得到不同光强度的光谱图。发光峰主要是光生电子-空穴的复合的结果,当光生载流子复合率升高时,光致发光强度增加。图 5(c) 为 Fe₂O₃ 光电极和 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极的荧光光谱图。从图中可以看出,样品在 440 nm 左右出现明显的特征峰,S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极的特征峰与 Fe₂O₃ 光电极相比出现明显降低,表明其电子-空穴复合速率下降,具有更优异的光催化性能。

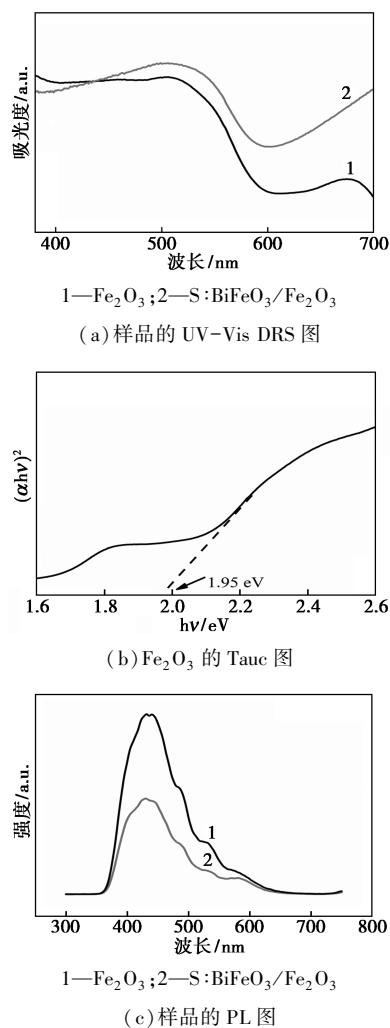
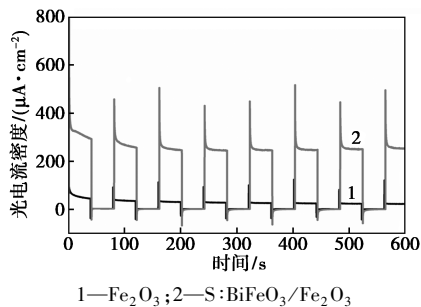


图 5 所制备样品的 UV-Vis DRS、Tauc 及 PL 图

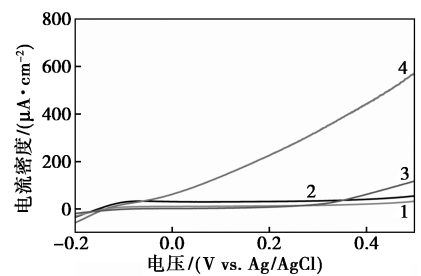
在 1 mol/L KOH 电解液中,采用标准三电极测试体系对样品进行 PEC 性能测试。图 6(a) 为 1.23 V

(vs.RHE)偏压下,Fe₂O₃光阳极和S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极的瞬态光电流($I-t$)曲线。从图中可以看出复合S:BiFeO₃/Fe₂O₃的光阳极瞬态光电流密度明显比Fe₂O₃的光阳极瞬态光电流密度高,其中Fe₂O₃光阳极的瞬态光电流密度约为30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,S:BiFeO₃/Fe₂O₃的光阳极瞬态光电流密度可以达到约250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,是Fe₂O₃的8.3倍。这说明复合S:BiFeO₃/Fe₂O₃的光阳极中载流子分离效率更高,降低了电子-空穴的复合,因此有良好的光电响应和较好的光电催化性能。

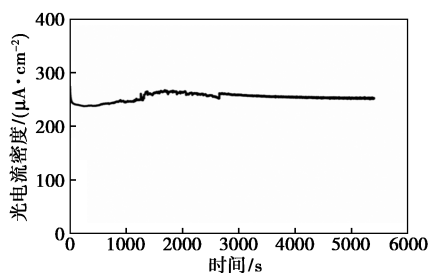
图6(b)为Fe₂O₃光阳极和S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极在关灯、开灯下的电流-电压特性曲线(LSV)。电流-电压特性曲线的斜率最大处延长线与 x 轴的交点为起始电位,起始电位越小,说明该光电极在一个较小的偏压下,就可以得到一个较大的光电流,进而说明该光电极的产氧动力学更快,光电催化性能较好。从图6(b)中分析得出,无论有无光还是有



(a)样品的 $I-t$ 图



(b)样品的LSV图
1—Fe₂O₃,无光;2—Fe₂O₃,有光;
3—S:BiFeO₃/Fe₂O₃,无光;4—S:BiFeO₃/Fe₂O₃,有光



(c)Fe₂O₃的 $I-t$ 稳定性测试图

图6 所制备样品的 $I-t$ 、LSV和 $I-t$ 稳定性测试图

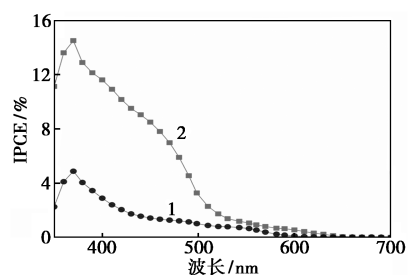
光条件下,S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极的起始电位都明显比Fe₂O₃负移,说明负载S:BiFeO₃后,析氧过电位降低,析氧动力学反应加快。在开灯条件下,S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极在整个扫描偏压范围内比Fe₂O₃光电流密度都提高了,在1.23 V(vs.RHE)时,S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极的光电流密度约为250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,而Fe₂O₃光阳极的光电流密度约为30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。样品的LSV结果与瞬态光电流密度-时间($I-t$)曲线图相互印证。综上分析说明S:BiFeO₃/Fe₂O₃复合光阳极比起Fe₂O₃具有更低的起始电位,更高的光电流密度,更优异的光电催化分解水性能。这可能是由于S掺杂进入BiFeO₃后,改变了周围电子结构,加快了产氧动力学^[15],促进了空穴注入效率。光电流密度的稳定性对于研究光电极材料有重要的应用意义。图6(c)是在光照、施加1.23 V(vs.RHE)偏压的条件下测得的S:BiFeO₃/Fe₂O₃复合光电极的光电流密度稳定性测试曲线。从图中可以看出,在1.5 h的时间内,光电流密度稳定在250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右,说明制得的S:BiFeO₃/Fe₂O₃复合光电极具有良好的光电稳定性。

此外还进行了IPCE实验,以研究350~700 nm单色光照射对光电流密度的影响。如图7(a)所示,在360 nm波长下,Fe₂O₃的IPCE值可从5%提高到S:BiFeO₃/α-Fe₂O₃的15%。S:BiFeO₃/Fe₂O₃复合电极的IPCE得到改善,可能是由于引入了S:BiFeO₃催化剂层后,提高了对可见光的吸收,降低了载流子的复合。为了进一步揭示催化剂层对Fe₂O₃的PEC性能提高的作用,根据式(3)^[4],使用Na₂SO₃作为空穴清除剂来研究光阳极的表面电荷注入效率(η_{inj})。

$$\eta_{inj} = (J_{\text{H}_2\text{O}}/J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}) \times 100\% \quad (3)$$

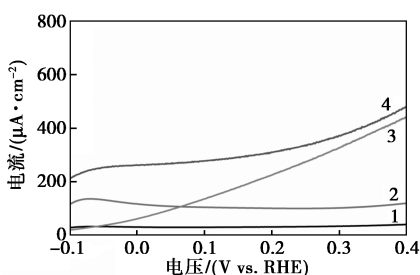
其中, $J_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ 和 $J_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示在1 mol/L KOH中存在1 mol/L Na₂SO₃和不存在1 mol/L Na₂SO₃时获得的光电流密度。图7(b)显示了有Na₂SO₃存在时α-Fe₂O₃和S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极的LSV曲线与没有Na₂SO₃清除剂时的LSV曲线的比较。显然,Fe₂O₃和S:BiFeO₃/Fe₂O₃光阳极的电流密度都显著增加,这表明电解质和光阳极之间的空穴迁移效率大大提高。图7(c)所示的 η_{inj} 值,在0.6~1.6 V电压范围内,S:BiFeO₃/Fe₂O₃电极的 η_{inj} 值也比原始Fe₂O₃高得多,而且在1.23 V(vs.RHE)时达到了80.7%,比Fe₂O₃($\eta_{inj} = 31.7\%$)提高了约1.5倍。结果进一步证明,S:BiFeO₃/Fe₂O₃电极的表面电荷复合显著减少,这是由于S:BiFeO₃改性促进了表面

空穴的注入以及表面水氧化动力学的增强所产生的协同效应。



1—Fe₂O₃; 2—S:BiFeO₃/Fe₂O₃

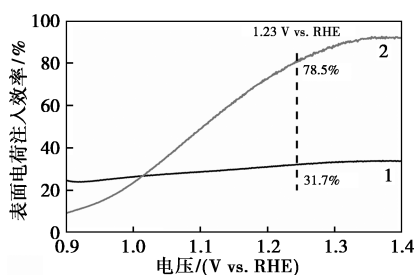
(a) 样品的 IPCE 图



1—Fe₂O₃+KOH; 2—Fe₂O₃+Na₂SO₃;

3—S:BiFeO₃/Fe₂O₃+KOH; 4—S:BiFeO₃/Fe₂O₃+Na₂SO₃

(b) 样品在有光条件下,不同电解液里的 LSV 曲线



1—Fe₂O₃; 2—S:BiFeO₃/Fe₂O₃

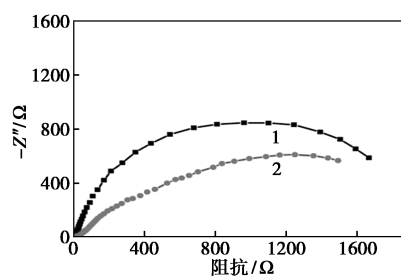
(c) 样品的表面空穴注入效率曲线

图 7 所制备样品的 IPCE、有无 Na₂SO₃ 的 KOH 电解液里的 LSV 和表面空穴注入效率曲线

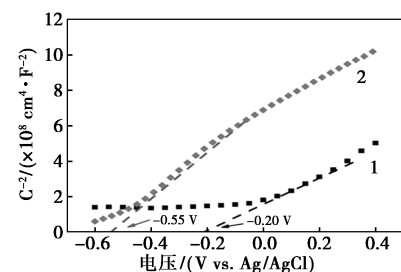
为了进一步研究载流子分离的动力学行为,还研究了光电极的 EIS 和 M-S。图 8(a) 为 Fe₂O₃ 光阳极和 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光阳极的阻抗曲线。从图中可以看出,α-Fe₂O₃/BiFeO₃ 光阳极的阻抗曲线的弧形半径比 Fe₂O₃ 光阳极的阻抗曲线的弧形半径小,说明 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光生电子-空穴对的分离效率较高,其光电催化性能较好,阻抗曲线图与 LSV 曲线图相互验证。

图 8(b) 为 Fe₂O₃ 光电极和 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极的 M-S 曲线。M-S 曲线斜率可以反映半导体的类型,其中斜率为正时,说明半导体为 n 型,斜率为负时,说明半导体类型为 p 型。曲线与 x 轴的交点的横坐标为平带电位,平带电位越负,说明半导体

活性越高,也说明对光生电子-空穴对的复合抑制越强,即材料性能越好。从图中可以看出,样品均为 n 型半导体,且 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光电极的平带电位(0.45 V vs.RHE)比 Fe₂O₃ 光电极的平带电位(0.8 V vs.RHE)更负,说明复合光电极的产氧动力学更快,这与 LSV 测试得到的结果是一致的。



(a) 样品的 EIS



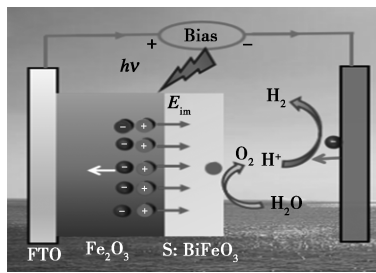
(b) 样品的 M-S

1—Fe₂O₃; 2—S:BiFeO₃/Fe₂O₃

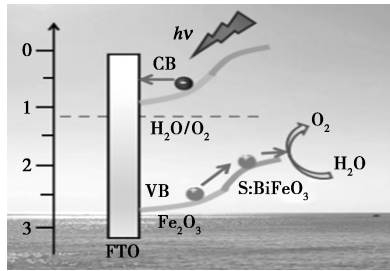
图 8 所制备样品的 EIS 和 M-S 曲线

3.4 光电催化机理讨论

根据以上讨论结果,分析了 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 光阳极的光电催化分解水性能增强机制。如图 9(a) 所示,S:BiFeO₃ 层充当空穴注入层,提高了表面空穴注入效率,且催化剂层与 Fe₂O₃ 之间形成了内建电场(Built-in Electric Field, E_{in}),从而减少了 S:BiFeO₃ 和 Fe₂O₃ 界面处的电子-空穴对复合,促进了电子-空穴的分离。随后,光生电子将从光阳极的表面转移到 FTO 衬底。此外,图 9(b) 展示在 S:BiFeO₃ 光电化学反应中的能带结构,根据 M-S 测试得到,Fe₂O₃ 的导带位置是 0.7 V(vs.RHE)(比平带电位负 0.1 eV),则根据其 E_g 为 1.95 eV,得到其价带位置为 2.65 eV,根据文献报道^[13],BiFeO₃ 的导带和价带位置分别为 0.41 eV 和 2.45 eV,S:BiFeO₃ 的价带和导带位置均高于 Fe₂O₃,导致在界面处形成向上的 II 型能带弯曲结构。因此,这种 II 型能带结构不仅能增加电荷分离,还能有效促进空穴从 Fe₂O₃ 向 S:BiFeO₃ 层的转移,从而加快光生电子-空穴的分离。



(a) 内建电场示意图



(b) 电荷转移示意图

图9 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合光阳极光电催化性能机理

4 结论

采用水热法成功制备了 Fe₂O₃ 纳米粒子光阳极,接着采用溶剂热法以 Fe₂O₃ 光阳极为基底,成功对 Fe₂O₃ 光阳极进行改性,合成了 S:BiFeO₃/Fe₂O₃ 复合材料。通过光电化学性能测试,1.23 V (vs. RHE) 下,复合光阳极的光电流密度是 Fe₂O₃ 的 8.3 倍,表面空穴注入效率也提高了 1.5 倍。光电化学催化性能提高的原因归因于 2 个方面:一是 S:BiFeO₃ 催化剂层作为空穴注入层,加速了空穴注入效率和产氧动力学;二是 S:BiFeO₃ 与 Fe₂O₃ 形成了 II 型能带弯曲结构,内建电场促进了界面电荷分离,减小了电荷转移阻力。

参考文献

- [1] Cheng X, Zhang Y, Bi Y, *et al.* Spatial dual-electric fields for highly enhanced the solar water splitting of TiO₂ nanotube arrays [J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 542–548.
- [2] Zhang B, Chou L, Bi Y, *et al.* Tuning surface electronegativity of BiVO₄ photoanodes toward high-performance water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118267–118272.
- [3] Jia S, Liu Z, Gao Y, *et al.* Carbon quantum dots (CQDs) modified α -Fe₂O₃/BiVO₄ heterojunction photoanode for enhancing photoelectrochemical water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 514 (6): 145621–145631.
- [4] Wang S, Wang Y, Li J, *et al.* Boosted Photoelectrochemical seawater splitting by CoOOH-modified Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ by synergy of electronic modulation and heterojunction construction [J]. *ACS Applied*

Nano Materials, 2023, 6(21): 20240–20250.

- [5] Kang K, Tang C, Kim J H, *et al.* In situ construction of Ta:Fe₂O₃@CaFe₂O₄ core-shell nanorod p-t-n hetero-junction photoanodes for efficient and robust solar water oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(10): 7002–7012.
- [6] Zhang Y, He J, Yang Q, *et al.* Solution quenched in-situ growth of hierarchical flower-like NiFe₂O₄/Fe₂O₃ heterojunction for wide-range light absorption [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440 (22): 227120–227126.
- [7] 袁盛力, 何德勇, 方洁, 等. 复合纳米材料 MoS₂@CNTs 光电催化降解盐酸四环素的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 97–102.
- [8] Xiang D, Wang S, Bai L, *et al.* Synergistic effect of Nd doping and plasmonic Au nanoparticles on BiFeO₃ thin film photoanodes for enhancing photoelectrochemical performance [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(24): 2396–2404.
- [9] Fu Q, Liu P, Zhao Y, *et al.* Composite heterojunction of BiFeO₃ and CdS: A photocathode for promoting efficient decomposition of water using piezoelectric photoelectrocatalysis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 331: 124515–124524.
- [10] Cao D, Wang Z, Nasori W L, *et al.* Switchable charge transfer in the photoelectrochemical energy conversion process of ferroelectric BiFeO₃ photocathodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126(41): 11027–11031.
- [11] Tayebi M, Tayyebi A, Soltani T, *et al.* pH-Dependent photocatalytic performance of modified bismuth vanadate by bismuth ferrite [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(9): 9106–9115.
- [12] Huang J, Wang Y, Liu X, *et al.* Synergistically enhanced charge separation in BiFeO₃/Sn:TiO₂ nanorod photoanode via bulk and surface dual modifications [J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 33–40.
- [13] Koyyada G, Goud B S, Devarayapalli K C, *et al.* BiFeO₃/Fe₂O₃ electrode for photoelectrochemical water oxidation and photocatalytic dye degradation: A single step synthetic approach [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135071–135082.
- [14] He Y, Zhang R, Wang Z, *et al.* Unveiling the influence of sulfur doping on photoelectrochemical performance in BiVO₄/FeOOH heterostructures [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 96(1): 110–116.
- [15] Sun T, Liu P, Zhang Y, *et al.* Boosting the electrochemical water splitting on Co₃O₄ through surface decoration of epitaxial S-doped CoO layers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124591–124598.
- [16] Quang N D, Van P C, Majumder S, *et al.* Rational construction of S-doped FeOOH onto Fe₂O₃ nanorods for enhanced water oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 616: 749–758.
- [17] Han H, Kment S, Karlicky F, *et al.* Sb-doped SnO₂ nanorods underlayer effect to the α -Fe₂O₃ nanorods sheathed with TiO₂ for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Small*, 2018, 14 (19): 1703860–1703867.
- [18] 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. ■