

基于 BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ 介孔复合材料的光电化学合成氨性能研究应霞薇^a 浮建军^a 曾敏^b 刘文^a 张天宇^a 沈培康^{*,a} 张信义^{*,b}^(a) 广西大学化学化工学院 可再生能源材料协同创新中心 南宁 530000)^(b) 湖北大学物理与电子科学学院 武汉 430062)

摘要 传统合成氨工艺存在能耗高、污染严重的问题。因此, 高效、低能耗绿色合成氨工艺的开发迫在眉睫。光电化学以 H₂O 和 N₂ 为原料, 可以在太阳光驱动下, 在常温常压条件下实现氨的合成, 因而受到广泛重视。但总的来说, 效率和产率都达不到实际要求。新型高效催化剂及工艺的开发是提高合成氨产率及效率的关键。非贵金属催化剂具备成本低、来源广泛、可操作性强的优势, 有利于光电化学合成氨的产业化。本实验采用溶胶凝胶结合原位热裂解的方法制备了分散性好、结构均匀的 BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ 复合材料, 对其物相、微观结构、表面状态、光学性能、电化学性能等方面进行了系统表征, 并探究了该材料在常温常压下光电化学合成氨的催化活性。结果表明, 同纯介孔 TiO₂ 相比, BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ 的吸收带隙变窄, 可见光吸收能力增强, 光生载流子的利用率增加, 光电合成氨的产率提升了 7 倍, 且 BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ 显示了优异的化学稳定性。本研究作为绿色合成氨催化材料及工艺设计提供了新思路。

关键词 合成氨; 光电催化剂; 非贵金属; 价带调控; 光生载流子

BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ Mesoporous Composite for Photoelectrochemical Synthesis of AmmoniaYing, Xiawei^a Fu, Jianjun^a Zeng, Min^b Liu, Wen^a Zhang, Tianyu^a Shen, Peikang^{*,a}
Zhang, Xinyi^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Collaborative Innovation Center of Sustainable Energy Materials, Guangxi University, Nanning 530000, China)^(b) School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract Nitrogen reduction reaction is an indispensable part of chemical production, and traditional Haber-Bosch process has the problems of high energy consumption and serious CO₂ emission. Solar-driven photoelectrochemical synthesis of ammonia has received much attention because it can be carried out under mild conditions. However, the yield of ammonia and conversion efficiency are too low to be practical due to the high dissociation energy of the triply bonded nitrogen molecule. The development of non-precious metal oxide catalysts for ammonia synthesis has the advantages of low commercial cost, high selectivity, and strong operability, which may provide the possibility for commercialization in green ammonia synthesis. In this work, we reported the synthesis of BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ mesoporous composite through a sol-gel method followed by *in-situ* decomposition approach. The obtained composites were systematically characterized and utilized for photoelectrochemical synthesis of ammonia. The results show that Fe₂O₃ is strongly coupled with TiO₂ to produce a metal oxide-semiconductor heterojunction, while BiOCl nanoparticles are uniformly distributed on the surfaces. Compared to pure TiO₂, the band gap of composite becomes remarkably narrowed. As a result, the visible light absorption is enhanced and the utilization of photogenerated carriers is increased. In addition, BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ composite has plenty of Ti³⁺ for improving the photoelectric migration efficiency. With the presence of BiOCl, the yield of ammonia is significantly increased. Compared with pure TiO₂, the ammonia yield of BiOCl-Fe₂O₃@TiO₂ is increased by 7 times, and its ammonia production rate remains stable over 10 h test. Our work offers a new route for photoelectrocatalytic synthesis of green ammonia.

Keywords ammonia synthesis; photoelectrocatalyst; non-noble metal; valence band regulation; photogenerated carrier

1 引言

氨是一种重要的工业原料, 也是一种潜在的绿色能源, 在农业、工业、环保、军工、医疗等方面都有着广泛的应用^[1-4]。目前, 合成氨的主要工艺是 Haber-Bosch

法(20~50 MPa, 500 °C 以上), 氮气转化率在 15% 左右, 每年能耗占世界总能量的 1%~3%^[5-7], 是能源和环境问题的重大挑战。因此, 开发绿色高效的催化剂成为解决问题的最佳途径。例如, 科研人员采用贵金属单原子掺杂^[8-9]、氧空位设计^[10]、二维材料^[11-12]、多相催化^[13-14]

* E-mail: pkshen@gxu.edu.cn; xinyizhang@hubei.edu.cn

Received December 15, 2021; published January 24, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21972027).

国家自然科学基金(No. 21972027)资助项目。

等方法改善催化剂的性能。

光电催化反应(PEC), 是在电催化氧化还原反应的基础上, 利用光能降低 NRR (nitrogen reduction reaction) 的过电位, 这将有利于法拉第效率和氨产率的提升。如王佳宏等^[15]利用剥离黑磷微片电极实现氮还原, 电催化合成氨的效率仅为 $24.1 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 法拉第效率为 5.5%, 光电化学合成氨效率可以达到 $102.4 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 法拉第效率为 23.3% (-0.4 V vs. RHE), 光电催化是单一电催化合成氨速率的 4 倍。光电催化在 NRR 上少有应用^[16], 但其突出的成本优势和效率贡献, 决定了它在 NRR 上巨大的应用前景。

在众多光催化剂中, TiO_2 一直被作为绿色环保、化学稳定、成本低廉的原材料, 被应用于光解水^[17]、光降解^[18]、光还原^[19]等。但是由于 TiO_2 能带(3.2 eV)宽^[20-21]的缺陷, 电荷与空穴之间极易结合失效, 需要通过复合、掺杂手段^[22-24]来调节 TiO_2 能带宽度, 增强对可见光的吸收。 Fe_2O_3 作为良性半导体, 禁带宽度 2.2 eV^[25], 通过 Fe_2O_3 和 TiO_2 的紧密接触, 能拓宽可见光响应范围; 同时, 由于 Fe_2O_3 有很好的给电子能力, 复合后可以改善材料导电性^[21]。因此, TiO_2 与 Fe_2O_3 的复合在光电催化领域中将有重要的应用前景。此外, 将 TiO_2 与其他层状结构接触, 也能改善材料的可见光吸收能力。在众多层状材料中, 二维 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 带隙 2.8~3.3 eV) 是近年来研究较热的光催化材料, 像 BiOCl ^[26]、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ^[27]、 BiOBr ^[28] 都具有良好的光催化活性, 可提高电子-空穴对的分离效率。

本工作采用溶胶凝胶结合原位热分解方法得到 $\text{BiOCl-Fe}_2\text{O}_3@$ 介孔 TiO_2 (BFT) 复合材料催化剂, $\text{Fe}_2\text{O}_3@$ TiO_2 (FT) 材料中 Fe_2O_3 和 TiO_2 形成异质结结构, 提高空穴-电子对的分离能力。此外, 实验发现 BiOCl 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3@$ TiO_2 进一步复合后, 催化剂表面的 Ti^{3+} 离子大量增加, 促使催化剂给电子能力和光生电子迁移速率提高, 光电响应能力增强。催化剂 BFT 合成氨性能表现最佳, 氨产率达到 $1.96 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, 法拉第效率为 13.8%。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

采用 X 射线衍射(XRD)对催化剂 FT 和 BFT 的晶相进行了结构分析, 如图 1A 所示。XRD 衍射峰在 25.7° 、 39.2° 、 48.8° 、 54.8° 、 55.9° 和 63.7° , 分别对应的是锐钛矿相 TiO_2 的(101)、(112)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面(JCPDS: 75-1537)。谱图在 33.1° 、 35.6° 、 40.8° 、 54° 和 62.6° 的衍射峰, 分别对应于 Fe_2O_3 的(104)、(110)、(113)、(116)和(211)晶面(JCPDS: 89-0586)。XRD 的结果说明 TiO_2 和 Fe_2O_3 晶相同时存在。BFT 还有一组较强的衍射峰分别在 12.1° 、 24.2° 、 32.5° 、 46.9° 、 49.8° 和 54.2° ,

对应于 BiOCl 的(001)、(002)、(110)、(020)、(113)和(121)晶面(JCPDS: 73-2060), 说明 BFT 是由 TiO_2 、 Fe_2O_3 和 BiOCl 三相组成。图 1B 和图 1C 分别是 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布图。从图中可以观察到毛细管凝聚后留下的回滞环, 属于典型的 IV 型等温线, 比表面积为 $115.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 尺寸约 3.7 nm, 这表明 BFT 材料有大量均匀分布的介孔。BFT 上高度均一化的孔隙通道, 保证 N_2 稳定吸附和电荷持续运输。图 1D 为 BFT 的透射电镜(TEM)图像。从图中可以看到材料的表面具有大量的孔隙, 提供了 N_2 的吸附位点。图 1E, 1F 为高分辨率透射电镜(HRTEM), 可以看到 TiO_2 和 Fe_2O_3 晶格条纹交错, 表明 TiO_2 和 Fe_2O_3 之间通过异质结相连。图 1G 是 BFT 在扫描电子能谱(EDS)下的选区及对应元素的映射谱图, O 和 Bi、Cl 选区重叠, BiOCl 成功负载, 与 XRD 数据一致。

为了探究催化剂 BFT 上各原子存在形式, 我们进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 如图 2 所示。图 2A 是光电催化剂粉末 FT 和 BFT 高分辨率 XPS 能谱, 证实了 BFT 内掺杂了 Bi 和 Cl 元素。图 2B~2F 列出了 BFT 的 Ti 4f、Fe 2p、Bi 2p、Cl 2p 和 O 1s 峰的高分辨率 XPS 精细谱。从图 2B 中可以观察到, 催化剂 FT 中 Ti^{3+} 结合能位于 458.1 和 463.9 eV, Ti^{4+} 结合能位于 458.8 和 464.4 eV, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}=0.26$; BFT 中 Ti^{3+} 结合能位于 458.4 和 464.6 eV 和 Ti^{4+} 结合能位于 459 和 464.8 eV, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}=0.74$, 这是由于 BiOCl 插入 FT 的晶格间隙后, 争夺催化剂上的 O 原子, 使得 Ti 在催化剂 BFT 以低价态形式存在。 Ti^{3+} 浓度提高会增强可见光吸收能力, 从而有助于氮气的还原^[29]。图 2C 中 Fe 的价态较为复杂, 其卫星峰在 718.8 eV^[30], FT 在 Fe 2p 轨道中的特征峰的位置分别为 710.8 和 725.1 eV。催化剂 BFT 在 Fe 2p 轨道中的特征峰的位置为 711.1 和 726.9 eV 属于 Fe^{3+} 结合能。与 FT 催化剂相比, 在 BFT 中 Fe 主要以 Fe_2O_3 的形式存在。

图 2D 中 BFT 有两组 Bi^{3+} 的信号峰, 分别是 159.46 和 164.75 eV 对应 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2}。图 2E 中 Cl 2p 的结合能分别为 197.3 和 198.9 eV, 分别对应于 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2}, Cl 在 BFT 表面以 Cl^- 的形态存在。从图 2F 可以看出, BFT 的 O 1s 光谱区域可以拟合为三个子峰, O 1s 峰结合能范围在 529~530.8 eV 之间, 归属于金属氧化物, 高结合能的峰来自于氧自由基, 氧自由基的存在有利于提高光催化的活性。

2.2 光电化学合成氨

为了确定最佳的光电合成氨的实验条件, 我们对不同组分下 BFT 进行了测试, 并选取最佳组分进行不同电极电位的对比测试。采用靛酚蓝法^[31]建立标准曲线, 得到紫外-可见光吸收度与浓度关系(图 3A)。图 3B 分别记录了 BFT 在 N_2 环境条件下(光照、黑暗)和 Ar 气氛下的极化曲线(LSV), 用来探究 HER (hydrogen evolution reaction) 和 NRR 的选择性。 N_2 在光电与黑暗条件组和 Ar

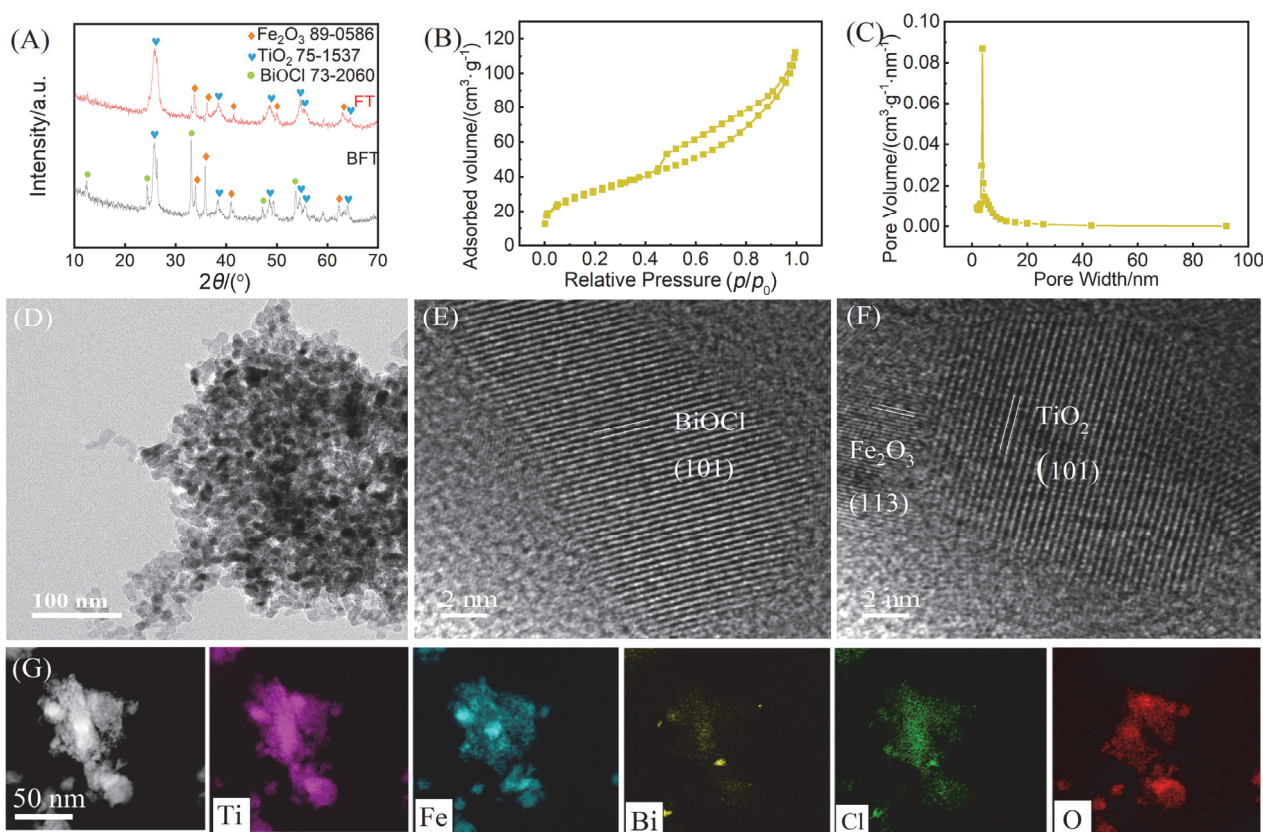


图1 (A) 催化剂 BFT 和 FT 的 X 射线衍射图; (B) 催化剂 BFT 的 N_2 吸附-脱附曲线; (C) 催化剂 BFT 对应的粒径分布图; (D) BFT 透射电镜图像; (E) 和 (F) 不同区域下 BFT 的高分辨率透射电镜图像; (G) BFT 透射电镜选区及面扫能谱

Figure 1 (A) X-ray diffraction patterns of the catalyst BFT and FT; (B) N_2 adsorption-desorption curve of catalyst BFT; (C) particle size distribution diagram corresponding to catalyst BFT; (D) TEM image of a macropore on the BFT; (E) and (F) HRTEM image of a macropore on the BFT; (G) HRTEM selected area and face scan energy spectrum of BFT

气氛组对比, 电流强度大, 这说明在 $-0.65 \sim -0.15$ V 电压范围内主要发生 NRR. 当电位大于 -0.5 V, 可能是由于短时间内阴极表面富集 H_2 , NRR 电子转移速率较慢, 而 Ar 气氛下 HER 反应速率不受影响, Ar 氛围下电流密度大于 N_2 氛围. 对比 FT 的 LSV 曲线(图 S1, 支持信息), 电流密度小于 FT, 说明催化剂的 HER 在一定程度上得到抑制.

实验运用靛酚蓝法^[31]、纳氏试剂法^[32]测定的法拉第效率和氨产物浓度, 如图 3C. FT 光电合成氨产率为 $4.37 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, BiOCl 掺杂后氮还原氨产率明显提高, 达 $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 以上, 这是由于 BiOCl 优异的光催化活性^[26]. 图 3D 分别计算了不同电压下合成氨产率和法拉第效率, 随着电压增强, 氨的产率进一步提高, 当电压超出 -0.45 V (vs. RHE), HER 反应占优势, 参与 NRR 反应的电子被 H^+ 夺去生成 H_2 , 导致法拉第效率下降. 其中, 组分为 BFT 合成氨性能最佳, 氨产率为 $1.96 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, 法拉第效率 13.8% (-0.45 V vs. RHE, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). 由于盐溶液中氨产率干扰因素较多^[33], 我们采用纳氏试剂法对数据进行修正, 记录了 TiO_2 、FT、BFT 氨产物浓度和 BFT

在 10 h 的累计氨产物浓度, 结果如图 S3, S4(支持信息)所示. 实验测得氨产率一致.

为了探究不同催化机制的贡献, 我们对不同组分的催化剂的光催化、光电催化、电催化、氩气条件下合成氨效果进行了研究. 测试结果比较, 如图 4A. 使用 Ar 代替 N_2 作为气体来源, 没有检测到氨产物, 说明实验得到的 NH_3 都是由催化剂发生 NRR 获得的, 说明实验的结果具有可靠性. 观察实验可知, 较 TiO_2 而言, FT 的光催化合成氨产率的提升并不明显, 这主要是由于 Fe_2O_3 和 TiO_2 之间的带隙差距大, 光生电荷的跃迁需要的能量较多; 相反, FT 电催化、光电催化产氨效率都有较为明显的提升, 这是由于 Fe_2O_3 复合导致材料的导电性增强^[34]. 掺入 BiOCl 的 BFT 催化活性大大提升, BiOCl 不仅有很强的给电子能力, 而且 BiOCl 作为光的活性中心, 光、电催化合成氨的速率都有了明显提高. 光电催化 BFT 氨产率可达 $1.96 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, 是电催化氨产率($6.72 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 3 倍, 是光催化氨产率($1.25 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 1.5 倍, BFT 在 NRR 上光电催化表现了突出的产能优势. 此外, 我们进行了 10 h 的稳定性测试, 如图 4B, 4C 所示, 电流-时间曲线平稳,

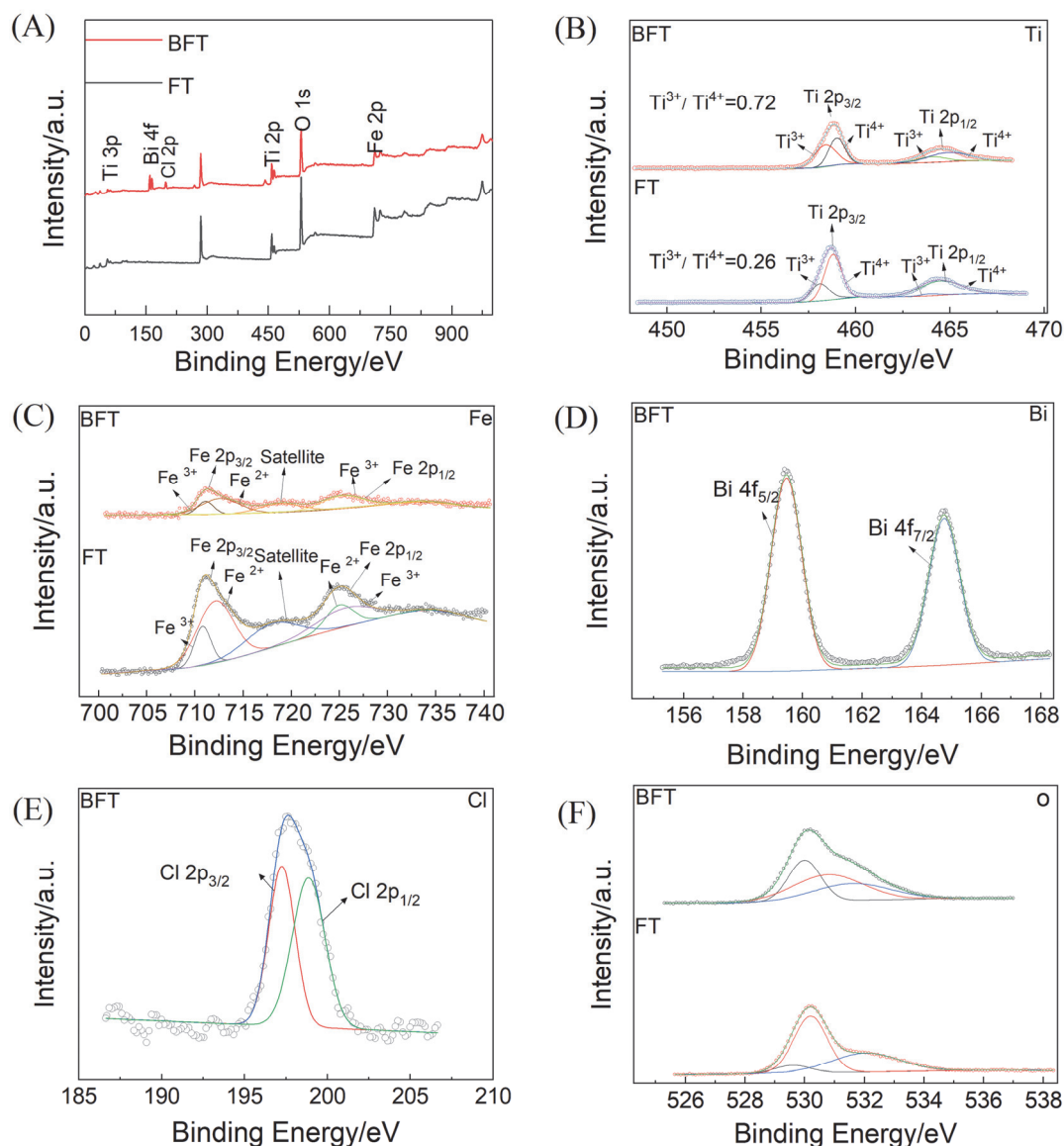


图2 (A) FT 和 BFT 催化剂的 XPS 谱; (B) TiO_2 和 BFT 的 Ti 2p 精细谱; (C) FT 和 BFT 的 Fe 2p 精细谱; (D) BFT 的 Bi 4f 精细谱; (E) BFT 的 Cl 2p 精细谱; (F) FT 和 BFT 的 O 1s 精细谱

Figure 2 (A) XPS spectra of FT and BFT; (B) Ti 2p high-resolution spectra of FT and BFT; (C) Fe 2p high-resolution spectra of FT and BFT; (D) Bi 4f high-resolution spectra of BFT; (E) Cl 2p high-resolution spectra of BFT; (F) O 1s high-resolution spectra of FT and BFT

产氨速率和法拉第效率无明显波动。图 4D 以 $^{14}\text{N}_2$ 为氮源的氨在 δ 6.7~7.1 氢谱上有三个信号峰, 以 $^{15}\text{N}_2$ 为氮源的氨在 δ 6.85~7.05 氢谱有两个信号峰, 同位素核磁共振(^1H NMR)证明合成氨的氮源来自于 N_2 。

2.3 光电催化剂机理分析

理想的合成氨系统应具有简单的合成工艺过程, 易于规模化并且可在环境温度及压力下操作。基于太阳能的光电化学合成是一个具有广泛应用前景的能量转化技术, 在电化学辅助光催化过程中, 所产生的电子通过外部电路被驱动到对电极, 达到更好的电荷分离, 并且容易克服光催化中的电荷复合的问题。另一个优点是阳

极和阴极部分是分开的, 光电化学电池因此可以允许分离在光催化系统中发生的各种反应, 并且提供在两个分离室中进行选择性氧化和还原的手段。对于合成氨反应来说, 可以避免氨在阳极的氧化, 而且产物易于分离和收集, 如图 5A。图 5B 是 TiO_2 和 BFT 的紫外-可见吸收光的测试结果, BFT 的可见光吸收能力增强。图 S5(支持信息)是 TiO_2 、FT 和 BFT 的时间电流密度曲线, 我们发现 TiO_2 的电流强度最强, FT 的电流强度最弱。

光致发光(PL)光谱(图 5C)上 BFT 的光致发光峰最弱说明光生电荷-空穴对复合能力最弱, PL 光谱分析进一步证实了 BFT 对电荷分离的促进作用。图 5D 是对应

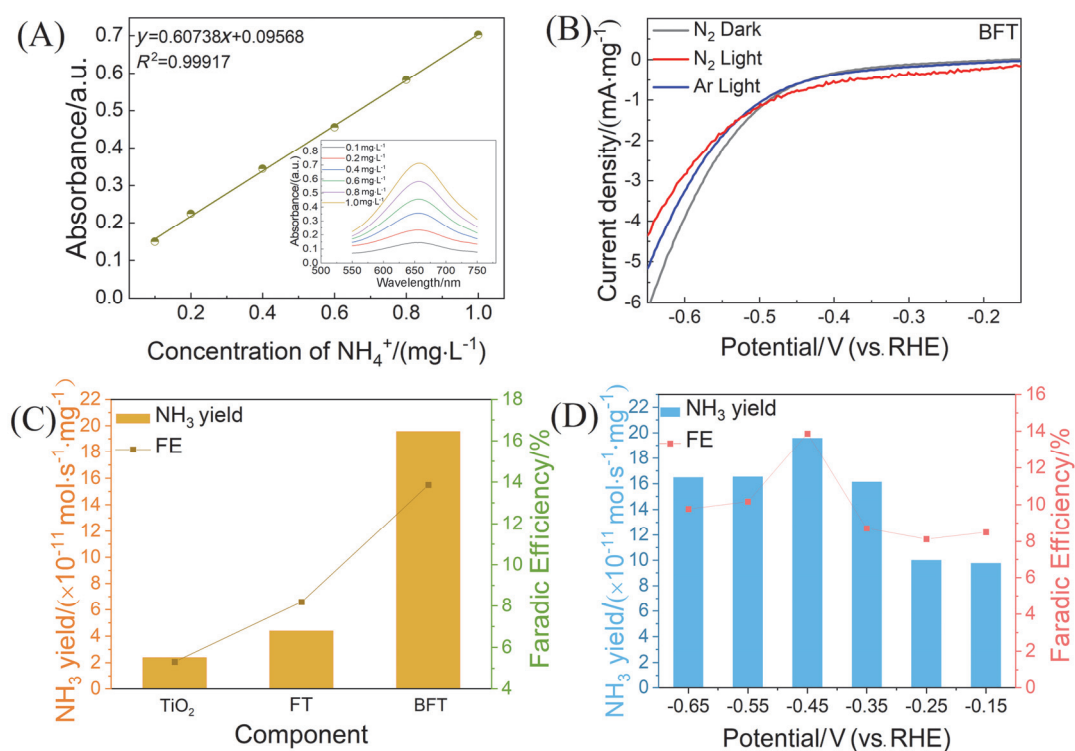


图3 (A) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液紫外-可见光吸收-浓度标准曲线(插图: 550~700 nm 紫外吸收光谱); (B) 催化剂 BFT 在不同条件下的极化曲线; (C) TiO_2 、FT 和 BFT 组分条件下的光电催化氨产率 (-0.45 V vs. RHE); (D) BFT 在不同电位下光电催化的氨产率

Figure 3 (A) UV-Vis absorption-concentration standard curve of $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 solution; (B) the polarization curve of the catalyst BFT under different conditions; (C) ammonia production rate of photoelectrocatalysis under different contents TiO_2 , FT and BFT (-0.45 V vs. RHE); (D) ammonia yield of BFT photocatalyst under different potentials

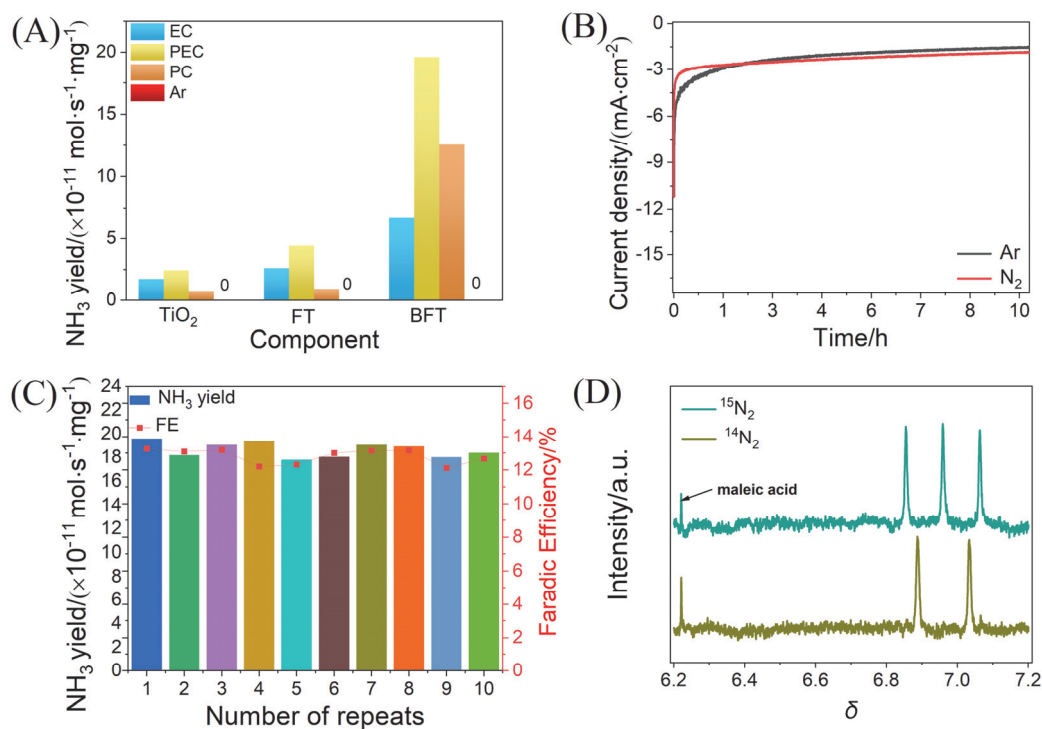


图4 (A) 最佳实验下, 不同组分在光催化、光电催化、电催化、氩气条件下的合成氨速率; (B) 不同气氛条件下 BFT 10 h 时间内的电流密度曲线; (C) BFT 在 -0.45 V vs. RHE 下的光电催化稳定性测试; (D) 同位素实验

Figure 4 (A) The ammonia synthesis rate of the different contents under PC, PEC, EC and Ar; (B) current density curve of BFT in 10 h under different atmosphere conditions; (C) photocatalytic stability test of BFT at -0.45 V vs. RHE ; (D) isotope experiment

的莫特-肖特基曲线, 由于载流子浓度与斜率呈正相关, BiOCl 加入后载流子浓度降低, 电流强度升高, 电荷迁移速率加快, 使得 BFT 的 NRR 效率提高. 图 S6(支持信息)记录了 BFT 催化剂中光生电子-空穴对的传递路径机制, BiOCl 作为活性中心, 提供光生电子, 激发 TiO_2 上的 Ti^{3+} . 由于半导体内载流子迁移速率的增加, 光能得到更大程度的利用, 光生电荷由 BiOCl 激发流经 TiO_2 到 Fe_2O_3 表面的空穴结合.

3 结论

通过溶胶凝胶法和原位热分解法制备了一种活性强、稳定性高的氮还原催化剂 BFT. 实验观测到催化剂 BFT 表面有大量尺寸均一的孔隙通道, 可以为 NRR 提供巨大的三相反应界面, 并有利于反应介质的输运. 此外, BFT 的异质结结构, 提高了空穴-电子对的分离效率. BiOCl 的参与进一步优化了光电催化性能, Ti^{3+} 离子态大量存在, 给电子能力增强, 提供了丰富的活性位点. 总之, 我们制备了一种活性强、稳定性高的三元复合介孔光催化材料, 为实现太阳光驱动的常温常压合成氨工艺提供新的平台.

4 实验部分

4.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备

向 15 g 乙醇中缓慢加入浓盐酸调节 pH 至 2, 加入 0.3 g 模板剂聚醚 P123, 搅拌至 P123 完全溶解. 将 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入溶液中, 搅拌 30 min 后, 缓慢加入 2.8 g 钛酸四丁酯(TBT), 搅拌 4 h, 即得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 前驱体溶液. 将溶液转移入培养皿中, 在 40 °C 下陈化, 溶剂挥发后得到薄膜. 将薄膜在 5% H_2/Ar 气氛中 450 °C 煅烧 4 h, 得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 催化剂.

4.2 BiOCl- $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备

制备 $\text{TiO}_2@/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂前驱体溶液的步骤同上, 向溶液中加入 0.336 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 搅拌 4 h. 将溶液转入培养皿中, 在 40 °C 下陈化后得到薄膜. 将薄膜在 5% H_2/Ar 气氛中 450 °C 煅烧 4 h, 得到 BiOCl- $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ 催化剂.

4.3 光电催化的测试

采用双室 H 型电解槽, Nafion 117 型膜分离. 以 0.1 mol/L Na_2SO_4 为电解液, 三电极体系: 碳棒为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 负载催化剂的泡沫镍为工作电极.

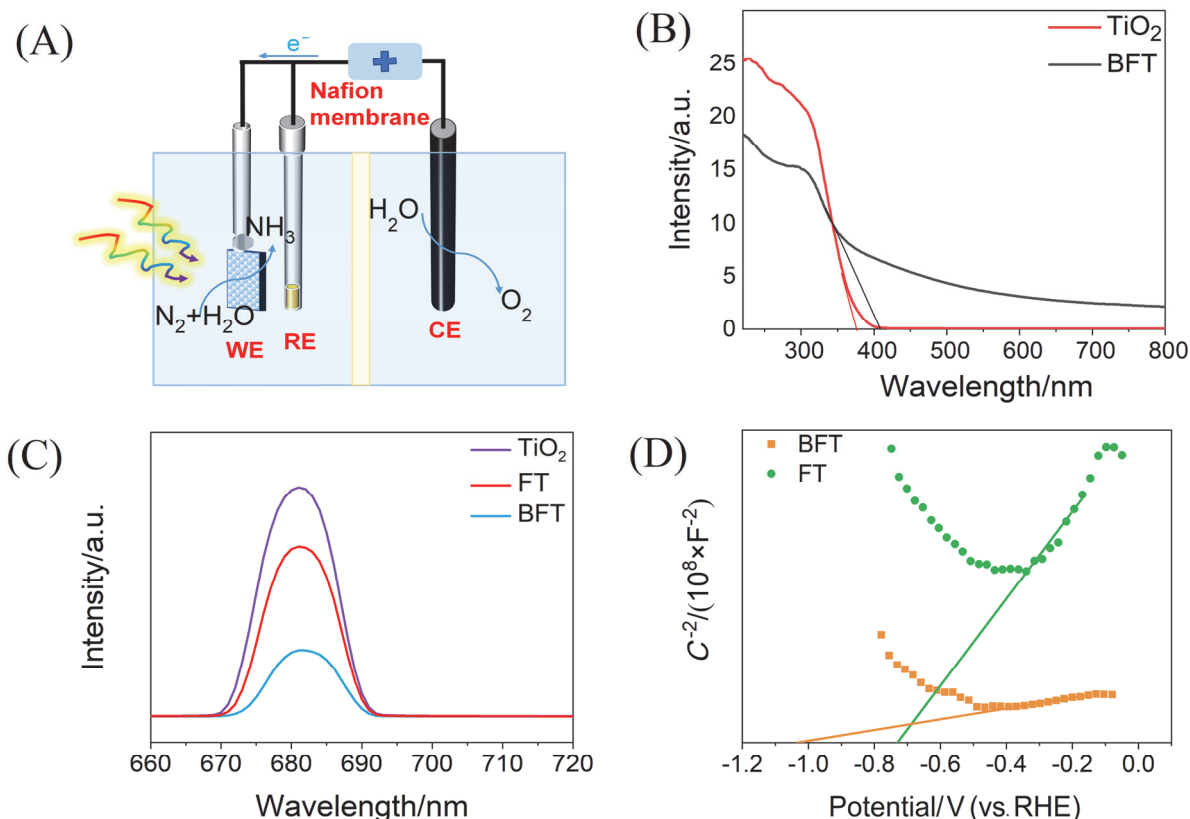


图 5 (A) 在 0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 中, 光电催化电解池在 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的示意图; (B) TiO_2 和 BFT 的紫外-可见光吸收光谱; (C) TiO_2 、FT 和 BFT 的光致发光光谱; (D) 2 kHz 下 FT 和 BFT 的莫特-肖特基曲线

Figure 5 (A) Schematic diagram of the PEC cell under 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ illumination in 0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 ; (B) ultraviolet diffuse absorbance spectrum of TiO_2 and BFT; (C) photoluminescence spectroscopy of TiO_2 , FT and BFT; (D) Mott-Schottky curves at 2 kHz of FT and BFT

泡沫镍经压片处理, 催化剂负载量 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 实验前, 向阴极槽通高纯 Ar 0.5 h ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). 实验过程中, 用 300 W 氙灯模拟自然光源, 光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 用电化学工作站 Autolab 86327 进行电化学测试. 氮气以 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率, 流经稀盐酸后进入阴极室. 采用靛蓝比色法^[31]检测氨产量, 及纳氏试剂法^[32]校准.

References

- [1] Snyder, C. S.; Davidson, E. A.; Smith, P.; Venterea, R. T. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* **2014**, 9-10, 46.
- [2] Kroeze, C.; de Vries, W.; Seitzinger, S. P. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* **2014**, 9-10, 105.
- [3] Jonassen, K. R.; Hagen, L. H.; Vick, S. H. W.; Arntzen, M. Ø.; Eijssink, V. G. H.; Frostegård, Å.; Lycus, P.; Molstad, L.; Pope, P. B.; Bakken, L. R. *ISME J.* **2021**, 16, 580.
- [4] Qing, G.; Ghazfar, R.; Jackowski, S.; Habibzadeh, F.; Maleka Ashtiani, M.; Chen, C.; Smith, M.; Hamann, T. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 5437.
- [5] Zhao, S.; Lu, X.; Wang, L.; Gale, J.; Amal, R. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805367.
- [6] Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. *Nat. Geosci.* **2008**, 1, 636.
- [7] Suryanto, B. H. R.; Du, H.; Wang, D.; Chen, J.; Simonov, A. N.; Macfarlane, D. R. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 290.
- [8] Liu, J.; Wei, Z.; Dou, Y.; Feng, Y.; Ma, J. *Rare Met.* **2020**, 39, 874.
- [9] Zhou, P.; Chao, Y.; Lv, F.; Lai, J.; Wang, K.; Guo, S. *Sci. Bull.* **2020**, 65, 720.
- [10] Zhao, Y.; Zhao, Y.; Shi, R.; Wang, B.; Waterhouse, G. I. N.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1806482.
- [11] Zhang, L.; Ji, X.; Ren, X.; Ma, Y.; Shi, X.; Tian, Z.; Asiri, A. M.; Chen, L.; Tang, B.; Sun, X. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800191.
- [12] Yu, J.; Yang, Y.; Wei, M. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 1129 (in Chinese). (余俊, 杨宇森, 卫敏, 化学学报, **2019**, 77, 1129.)
- [13] Han, Q.; Wu, C.; Jiao, H.; Xu, R.; Wang, Y.; Xie, J.; Guo, Q.; Tang, J. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2008180.
- [14] Huang, H.; Shi, R.; Zhang, X.; Zhao, J.; Su, C.; Zhang, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 22963.
- [15] Liu, D.; Wang, J.; Bian, S.; Liu, Q.; Gao, Y.; Wang, X.; Chu, P. K.; Yu, X. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2002731.
- [16] Xiong, K.; Chen, J.; Yang, N.; Jiang, S.; Li, L.; Wei, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1138 (in Chinese). (熊昆, 陈伽瑶, 杨娜, 蒋尚坤, 李莉, 魏子栋, 化学学报, **2021**, 79, 1138.)
- [17] Li, R.; Weng, Y.; Zhou, X.; Wang, X.; Mi, Y.; Chong, R.; Chong, R.; Han, H.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2377.
- [18] Yu, W.; Zhao, L.; Chen, F.; Zhang, H.; Guo, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 3024.
- [19] Xu, F.; Meng, K.; Cheng, B.; Wang, S.; Xu, J.; Yu, J. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4613.
- [20] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6503.
- [21] Yu, L.; Liu, J.; Xu, X.; Zhang, L.; Hu, R.; Liu, J.; Ouyang, L.; Yang, L.; Zhu, M. *ACS Nano* **2017**, 11, 5120.
- [22] Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Nature* **2004**, 427, 527.
- [23] Xiong, H.; Wu, L.; Liu, Y.; Gao, T.; Li, K.; Long, Y.; Zhang, R.; Zhang, L.; Qiao, Z.; Huo, Q.; Ge, X.; Song, S.; Zhang, H. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 9, 1901634.
- [24] Zeng, M.; Zeng, X.; Peng, X.; Zhu, Z.; Liao, J.; Liu, K.; Wang, G.; Lin, S. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 388, 352.
- [25] Mi, P. P.; Guo, M. G.; Dai, Y.; Zhang, X. *Mod. Chem. Ind.* **2021**, 41, 138 (in Chinese). (米盼盼, 郭明钢, 代岩, 张旭, 现代化工, **2021**, 41, 138.)
- [26] Cui, Z.; Song, H.; Ge, S.; He, W.; Liu, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467-468, 505.
- [27] Zhang, W.; Dong, X.; Liang, Y.; Liu, R.; Sun, Y.; Dong, F. *Rare Met.* **2019**, 38, 437.
- [28] Xu, L.; Xie, Y.; Li, L.; Hu, Z.; Wang, Y.; Yu, J. C. *Mater. Today Phys.* **2021**, 21, 100551.
- [29] Zhou, G.; Wang, F.; Shi, R. J. *Catal.* **2021**, 398, 148.
- [30] Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 2441.
- [31] Zhao, Y.; Shi, R.; Bian, X.; Zhou, C.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Wu, F.; Waterhouse, G. I. N.; Wu, L.; Tung, C.; Zhang, T. *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1802109.
- [32] Liu, Q. X.; Ai, L. H.; Jiang, J. J. *Mater. Chem. A* **2018**, 6, 4102.
- [33] Zhan, S.; Zhang, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 146 (in Chinese). (詹溯, 章福祥, 化学学报, **2021**, 79, 146.)
- [34] Kang, S.; Zhang, H.; Wang, G.; Zhang, Y.; Zhao, H.; Zhou, H.; Cai, W. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 1432.

(Cheng, B.)