

氧空位控制 BiVO₄ 晶面异质结的磁性和光电催化性能

王国景^{*,a,b} 陈永辉^a 张秀芹^a
张俊笙^a 徐俊敏^{*,c} 王静^{*,c}

(^a 兰州大学材料与能源学院 兰州 730000)

(^b 中国矿业大学材料与物理学院 徐州 221116)

(^c 郑州大学物理学院 教育部集成电路设计与应用国际合作联合实验室 郑州 450001)

摘要 在铁磁光催化剂中,大多数光生电荷具有相同的自旋状态,因此可以有效抑制光生电子和空穴的复合.利用 BiVO₄ {010} 和 {110} 晶面中氧空位的形成能不同,通过晶面取向和氧空位的协同作用来调控 BiVO₄ 的铁磁性能.在 N₂ 气氛中退火后, BiVO₄ 晶面异质结中氧空位的比例随着 {010}/{110} 晶面比例的增加而降低,因为 {010} 晶面上氧空位的形成能低于 {110} 晶面. {010}/{110} 晶面比例较低的 BiVO₄ 晶面异质结的铁磁性能优于 {010}/{110} 晶面比例较高的 BiVO₄, 因为前者颗粒尺寸更小、更立体,其比表面积和界面区域更大,所以其表面未饱和自旋对总磁矩的贡献更大. {010}/{110} 比例较高的 BiVO₄ 晶面异质结具有更大的光电流密度和光电催化产氢效率,源于 BiVO₄{010} 晶面比 {110} 晶面具有更高的电荷迁移率、更好的吸附特性和更低的能垒.并且氧空位的引入也提高了 BiVO₄ 的制氢效率.

关键词 铁磁光催化剂; 氧空位; BiVO₄ 晶面异质结; 产氢

Magnetic and Photoelectrocatalytic Properties of BiVO₄ Surface Heterojunctions Controlled by Oxygen Vacancies

Wang, Guojing^{*,a,b} Chen, Yonghui^a Zhang, Xiuqin^a
Zhang, Junsheng^a Xu, Junmin^{*,c} Wang, Jing^{*,c}

(^a School of Material & Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(^b School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

(^c International Joint Laboratory for Integrated Circuits Design and Application, Ministry of Education, School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract In ferromagnetic photocatalysts, most charges have the same spin state, which suppresses photogenerated electron-hole recombination. However, ferromagnetic photocatalysts are rare, and the impact of spin is negligible in nonferromagnetic photocatalysts. In this study, the ferromagnetic properties of BiVO₄ are regulated in terms of crystal plane orientation and oxygen vacancy synergism, considering the different formation energies of oxygen vacancies in its {010} and {110} planes. BiVO₄ powders with tunable crystal facets are synthesized by using a solvothermal method. The synthesized BiVO₄ surface heterojunctions with {010}/{110} crystal plane ratios of 0.17 and 0.93 are referred to as BiVO₄-pH=0.5 and BiVO₄-pH=1, respectively. The density of oxygen vacancies in BiVO₄ is regulated by annealing at 450 °C for 2 h in a N₂ atmosphere inside a tube furnace. The annealed BiVO₄ surface heterojunctions are called BiVO₄-pH=0.5-N₂ and BiVO₄-pH=1-N₂. X-ray photoelectron spectroscopy is performed to examine the ratios of the number of surface oxygen vacancies to the number of surface oxygen atoms at the intrinsic sites (O_v/O_L). The ratios for BiVO₄-pH=1, BiVO₄-pH=1-N₂, BiVO₄-pH=0.5, and BiVO₄-pH=0.5-N₂ are 18.96%, 20.36%, 16.04%, and 21.42%, respectively. Thermogravimetric analysis is performed to determine the concentration of oxygen vacancies because the oxygen vacancies are refilled with oxygen atoms at high temperatures resulting in weight gain. The O_v/O_L ratios for the entire material are 0.56% and 0.23% for BiVO₄-pH=0.5-N₂ and BiVO₄-pH=1-N₂, respectively. The proportion of oxygen vacancies in the BiVO₄ surface heterojunctions decreases with increasing {010}/{110} ratio after annealing in the N₂ atmosphere. This is because the formation energy of oxygen vacancies in the {010} plane is lower than that in the {110} plane. The ferromagnetic properties of the BiVO₄ surface heterojunctions are correlated to the concentration of oxygen vacancies and the ratio of the {010}/{110} crystal planes. The ferromagnetic properties of BiVO₄ with a lower {010}/{110} ratio (BiVO₄-pH=0.5) are superior to those of BiVO₄ with

* E-mail: wanggj@lzu.edu.cn; junminxu@zzu.edu.cn; jingwang3@zzu.edu.cn

Received December 13, 2023; published March 6, 2024.

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. 62304094), the Natural Science Foundation of Gansu Province in China (No. 22JR5RA484), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (No. lzujbky-2023-45), the Fund of Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education (No. AdvMat-2023-2), the Key Research Projects of Higher Education Institutions in Henan Province (No. 24A430039) and the Natural Science Foundation of Henan Province (No. 242300420310).

项目受国家自然科学基金(No. 62304094)、甘肃省自然科学基金(No. 22JR5RA484)、中央高校基本科研业务费专项资金(No. lzujbky-2023-45)、教育部先进材料重点实验室开放课题(No. AdvMat-2023-2)、河南省高等学校重点科研项目(No. 24A430039)和河南省自然科学基金(No. 242300420310)资助。

a higher {010}/{110} ratio ($\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$). $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ has a smaller particle size and is more three-dimensional, indicating a larger specific surface area and interfacial region. The contribution of the surface unsaturated spin to the total magnetic moment in $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ is higher than that in $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$. The introduced oxygen vacancies enhance the ferromagnetic properties of $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ as well as the photoelectrocatalytic H_2 production properties of the BiVO_4 surface heterojunctions ($\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$). The formal quantum efficiency (FQE) used in this study is synonymous with the photonic efficiency calculated from the known spectral distribution of the excitation source and known absorption spectrum of the reaction system. The FQE values of $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$, and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ are 0.0086%, 0.045%, 0.0019%, and 0.032%, respectively. The enhanced photoelectrocatalytic performance can be attributed to the significantly increased visible light absorption capacity, rapid transport of electrons and holes, high photo-generated electron-hole separation efficiency, and improved reduction potential. In particular, BiVO_4 with a higher {010}/{110} ratio exhibits a higher photocurrent density and a greater H_2 production efficiency because the {010} facets have higher charge mobility, better water adsorption characteristics, and lower energy barrier compared to the {110} facets.

Keywords ferromagnetic photocatalyst; oxygen vacancy; BiVO_4 surface heterojunction; hydrogen production

1 引言

随着全球能源需求的增长和环境污染的加剧,开发环保、可持续的清洁能源成为当前最紧迫、最具挑战性的任务之一^[1]. 氢气是一种清洁能源,氢气在与氧化剂(如空气中的氧)发生化学反应时释放出能量,同时产生水,是一种环保的能源转化过程^[2]. 氢气的能量产率约为 122 kJ/g,比碳氢化合物燃料高出 2.75 倍^[3]. 因此,氢能被广泛用于新能源汽车及航空航天等领域,是具有广泛应用前景的清洁能源之一.

利用太阳能分解水制氢是未来实现开发清洁能源的一种极具吸引力的方法^[4-8]. 由于 BiVO_4 具有接近热力学析氢电势的光电流起始电势和超过 70%的高光生电子-空穴分离效率,使得 BiVO_4 光阳极材料具有相当大的应用前景^[9-10]. 由于 BiVO_4 光阳极制备程序简单、成本低廉并且具有高的耐腐蚀性因而被科学工作者广泛研究^[11-18]. 然而,目前单斜 BiVO_4 的光催化效率并不理想,主要是因为 BiVO_4 的载流子迁移率比较低,表面重组严重^[19-20].

在 BiVO_4 晶体中引入氧空位,可以促进其体内和表面光生电子-空穴的分离以及界面电荷的转移,从而增加载流子密度^[9,21-32]. Li 等^[33]利用简单的水热方法制备了 Cu 掺杂的 BiVO_4 (Cu-BiVO_4),该团队发现,掺杂产生的氧空位充当了正电荷中心,可以捕获光生电子进而抑制了光生电子-空穴的复合,从而使得 Cu-BiVO_4 的光催化性能优于未掺杂的 BiVO_4 . Wang 等^[34]设计了一种新奇的电沉积方法来制备氧化铋前驱体薄膜,并通过温和的热处理将该薄膜转化为具有氧空位的透明 BiVO_4 薄膜;氧空位优化了 BiVO_4 薄膜的特性,使 BiVO_4 表现出令人满意的光生电子-空穴分离效率,表现出优异的光生电子-空穴分离效率的原因是 BiVO_4 薄膜中的氧空位充当浅能级电子供体. Wu 等^[35]的研究工作发现在制备的多层 BiVO_4 薄膜中,具有丰富氧空位的三层 BiVO_4 薄膜展现出了最高的光电流密度. 在 BiVO_4 晶体中引入氧空位,光催化效应的光响应范围扩展到了近红外光区域,进而实现了等离子体热电子的捕获和转移^[36]. 前人的研究表明氧空位有效地提高了 BiVO_4 的光催化性能.

氧化物中氧空位的形成能通常与其晶面结构有关^[37]. 在笔者之前的工作中^[38],笔者们创新性地利用了 TiO_2 {001} 和 {101} 晶面上氧空位的形成能不同而获得了具有铁磁性的 TiO_2 晶面异质结. 在铁磁 TiO_2 晶面异质结中,光生电子-空穴的复合被有效地抑制了,因为大部分光生电荷处于相同的自旋状态^[38-39]. 且在外磁场作用下显著地增强了铁磁性催化剂的自旋极化效应^[39-40]. 此外,铁磁半导体及其纳米复合材料很容易被回收和再利用^[41-42]. 笔者之前的研究表明晶面和氧空位之间的协同调节作用可以有效地调节氧化物的磁性和光电化学 (PEC) 特性. 然而,这种协同调节作用的机制尚未得到系统的研究. 本工作研究了具有不同 {010}/{110} 晶面比例的 BiVO_4 晶面异质结中氧空位比例的变化情况及其与磁性和光电化学特性之间的关系. 通过调控反应溶剂的 pH 值,可以调控 BiVO_4 纳米晶生长的动力学因素,制备出具有不同晶面结构、形貌和尺寸的纳米晶^[43-44].

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

利用 X 射线衍射 (XRD) 仪对制备的粉末样品的物相和晶体结构进行了分析, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 的 XRD 衍射图谱如图 S1 所示. 粉末样品的 XRD 衍射图谱显示出与标准卡片 (JCPDS No.14-0688) 的衍射峰重合,表明粉末样品是结晶良好的单斜 BiVO_4 . 粉末样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像如图 1 所示,从图像上观察到 BiVO_4 颗粒形状为棱台状, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 平均粒径分别为 1 和 2 μm . 溶液 pH 值不同制备出的 BiVO_4 颗粒具有不同的 {010}/{110} 晶面比例,通过统计 BiVO_4 晶体 {010} 和 {110} 晶面的表面积,估算了 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 晶面异质结中 {010} 和 {110} 晶面的表面积比分别为 0.17 和 0.93. Zhao 等^[45]系统地研究了溶液 pH 值调控 BiVO_4 晶体 {010} 和 {110} 晶面比例的规律,本工作的结果与 Zhao 等的研究结果一致,表明本工作成功制备出了两组具有不同 {010}/{110} 晶面比例的棱台结构的单斜 BiVO_4 .

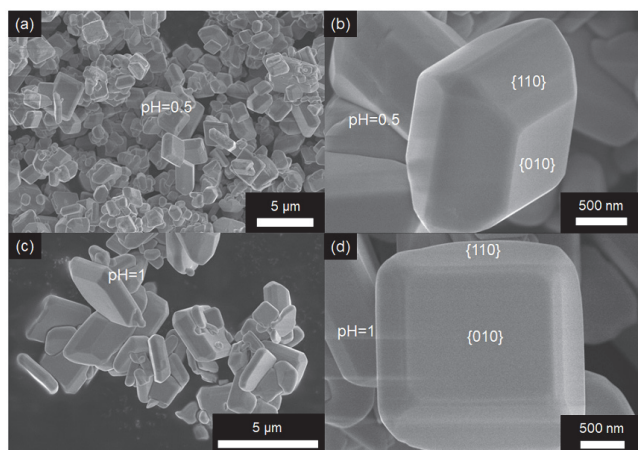


图1 (a) BiVO_4 -pH=0.5的SEM图像、(b) BiVO_4 -pH=0.5的高倍率SEM图像、(c) BiVO_4 -pH=1的SEM图像和(d) BiVO_4 -pH=1的高倍率SEM图像

Figure 1 (a) Scanning electron microscope (SEM) and (b) high-magnification SEM images of BiVO_4 -pH=0.5, and (c) SEM and (d) high-magnification SEM images of BiVO_4 -pH=1

2.2 氧空位分析

通过X射线光电子能谱(XPS)和热重分析研究了氮气气氛热处理引入的氧空位浓度。图2a~2c为氮气气氛热处理前后 BiVO_4 XPS的O1s、Bi4f和V2p高分辨图谱。制备过程中溶液pH=1的 BiVO_4 经过氮气气氛热处理后(BiVO_4 -pH=1- N_2)的O1s峰的峰位相对于原样(BiVO_4 -pH=1)的峰位没有明显变化。然而, BiVO_4 -pH=0.5- N_2 样品的O1s峰位相对于 BiVO_4 -pH=0.5样品的O1s峰值位置向低结合能方向偏移。为了获得准确的峰参数,笔者们用两个高斯峰将O1s能谱进行了拟合,拟合结果展示在补充信息文件图S2中。根据拟合结果估算出 BiVO_4 -pH=1, BiVO_4 -pH=1- N_2 , BiVO_4 -pH=0.5和 BiVO_4 -pH=0.5- N_2 样品表面的氧空位和晶格氧原子($\text{O}_\text{v}/\text{O}_\text{L}$)的比率分别为18.96%、20.36%、16.04%和21.42%。经过氮气气氛热处理后使得 BiVO_4 -pH=1和 BiVO_4 -pH=0.5样品中的表面氧空位比例分别增加了1.40%和5.38%。 BiVO_4 -pH=0.5- N_2 样品的Bi4f和V2p XPS峰位相对 BiVO_4 -pH=0.5的峰位也表现出明显地向

低结合能偏移的现象。然而, BiVO_4 -pH=1- N_2 样品的Bi4f和V2p XPS峰位与 BiVO_4 -pH=1的峰位相比仍没有观察到显著的变化。补充信息文件图S3展示了不同 BiVO_4 样品的C1s XPS高分辨图谱;显然,所有样品的C1s峰都集中在284.80 eV,因此不可能是测试过程中引起峰位移动。由于 BiVO_4 (010)晶面上氧空位形成能比(110)晶面低^[37],所以 BiVO_4 晶面异质结的氧空位浓度与{010}/{110}晶面比率密切相关。由于 BiVO_4 -pH=1样品的{010}/{110}比率比 BiVO_4 -pH=0.5样品高,所以 BiVO_4 -pH=1样品中氧空位的浓度较低。

考虑到XPS技术获得的是样品表面的信息,本工作采用热重分析确定经过氮气气氛热处理产生的氧空位占样品总质量的百分比。图3a为 BiVO_4 样品的热重曲线。从热重曲线观察到未经氮气气氛热处理的样品(BiVO_4 -pH=1和 BiVO_4 -pH=0.5)在30~400 °C温度范围内表现出显著的质量减少,在400~550 °C的温度范围内展现出质量增加。经过氮气气氛热处理后的样品(BiVO_4 -pH=1- N_2 和 BiVO_4 -pH=0.5- N_2)在30~340 °C温度范围内观察到了质量减少,在340~550 °C温度范围内质量显著增加,且质量增加明显高于未经氮气气氛热处理的样品(BiVO_4 -pH=1和 BiVO_4 -pH=0.5)。初始低温区域质量减少是由于样品吸附水的损失以及样品表面氧原子的损失引起的^[34]。在高温区域,当吸附的水全部除去后表现出质量增加,其原因是氧空位被氧原子填充^[38,46]。氮气气氛热处理后的样品(BiVO_4 -pH=1- N_2 和 BiVO_4 -pH=0.5- N_2)质量增加显著高于未经处理的样品(BiVO_4 -pH=1和 BiVO_4 -pH=0.5)的原因是氮气气氛热处理增加了 BiVO_4 表面上的氧空位比例。为了确定在氮气气氛热处理后产生的氧空位的比例,将氮气气氛热处理后的 BiVO_4 的热重曲线数据减去未经处理的 BiVO_4 的热重曲线数据。图3b展示出经过氮气气氛热处理和未经处理的样品的热重差值曲线。当温度高于300和395 °C的时候, BiVO_4 -pH=0.5和 BiVO_4 -pH=1分别观测到正的差值(D),D值代表了经过氮气气氛热处理和未经处理两者间重新填充的氧原子的差值,即表征了氮气气氛热处理引入的氧空位比例。 BiVO_4 -pH=0.5- N_2 和

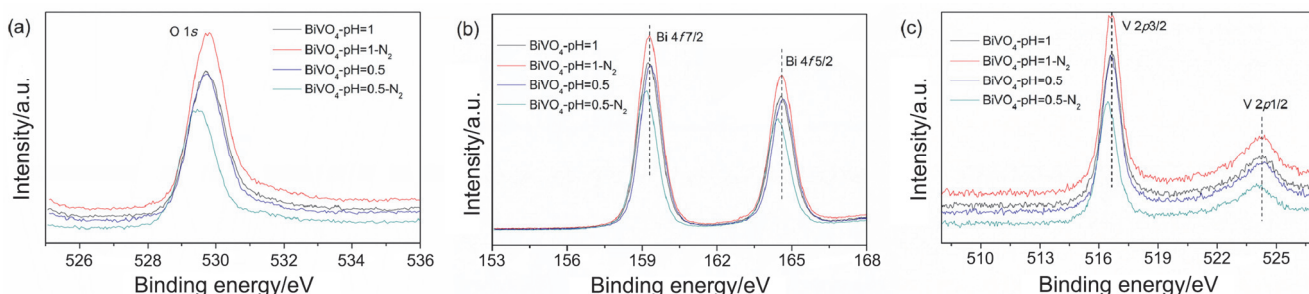


图2 BiVO_4 -pH=1, BiVO_4 -pH=1- N_2 , BiVO_4 -pH=0.5和 BiVO_4 -pH=0.5- N_2 样品的XPS高分辨图谱: (a) O1s, (b) Bi4f, (c) V2p

Figure 2 High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) profiles of the BiVO_4 -pH=1, BiVO_4 -pH=1- N_2 , BiVO_4 -pH=0.5, and BiVO_4 -pH=0.5- N_2 samples: (a) O 1s, (b) Bi 4f, and (c) V 2p

$\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 样品的 D 值分别为 0.11% (w) 和 0.046% (w). 因此, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 样品中氧空位与晶格氧 ($\text{O}_\text{v}/\text{O}_\text{L}$) 的比率分别为 0.56% 和 0.23%. 这表明 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品与 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 样品相比具有更高的氧空位浓度, 所获得的热重结果与 XPS 结果一致. 不过, 由于 XPS 表征的是样品表面的信息, 热重反映的是样品整体的信息. 因此, 热重结果估算出的 $\text{O}_\text{v}/\text{O}_\text{L}$ 值低于 XPS 估算出的结果.

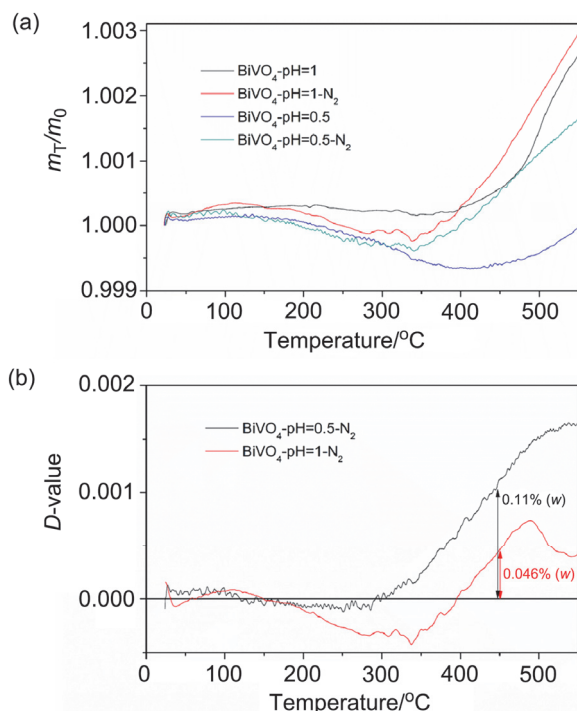


图 3 (a) $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的热重曲线及(b)经过氮气气氛热处理和未经处理样品的热重差值曲线.

Figure 3 (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$, and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ samples, and (b) TGA difference curve between $\text{BiVO}_4\text{-N}_2$ and $\text{BiVO}_4\text{-air}$

2.3 磁性能分析

图 4 为 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的磁滞回线. 样品呈现出弱铁磁性, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 样品的磁滞回线比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 样品的磁滞回线更狭长. 经过氮气气氛热处理后 BiVO_4 的磁性能发生了显著变化, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的磁滞回线比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 样品的磁滞回线更长、更宽. 然而, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 样品的磁滞回线比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 样品的磁滞回线更小, 铁磁性相当的微弱. 这些结果表明, BiVO_4 晶面异质结的磁性能与氧空位浓度以及 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例密切相关. 通过 SEM 图像可以观察到 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 颗粒尺寸更小, 颗粒更立体, 表明其比表面积和界面区域更大, 其表面未饱和自旋对总磁矩的贡献变大^[47]. 因此 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 的铁

磁性明显比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 的强. 氧空位的引入调控了 BiVO_4 的铁磁性, 在所有样品中, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品表现出最长和最宽的磁滞回线, 其饱和磁化强度 (M_s) 为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$, 矫顽力 (H_c) 为 139.91 Oe.

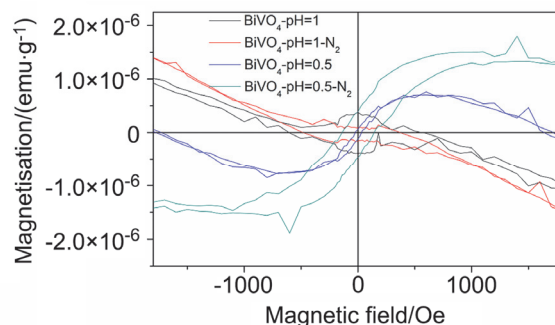


图 4 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的磁滞回线

Figure 4 Hysteresis curves of the $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$, and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ samples

2.4 光电催化性能

对 BiVO_4 晶面异质结进行光电催化分解水反应测试, 图 5 为在模拟太阳光全光谱照射环境下样品光电催化产氢的速率. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品光电催化分解水产氢的速率分别约为 0.023、0.12、0.0053 和 0.086 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. 由于氮气气氛热处理增加了 BiVO_4 的氧空位, 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品的光电催化分解水产氢的速率显著高于未处理的 BiVO_4 样品. 其原因一是氧空位的增加提高了 BiVO_4 样品电荷的传输速率. 通过电化学阻抗谱(EIS)分析了样品的阻抗信息, 图 S4 展示了 EIS 结果, 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品的电阻明显低于未处理的 BiVO_4 样品, 表明氧空位有效地降低了电荷转移电阻, 促进了光生电子-空穴的传输. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品具有最高的氧空位浓度, 因此其电阻最低. 二是氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品的光吸收效率得到了提高. 图 6 为 BiVO_4 样品的吸收光谱和光学带隙图, 由图 6a 观察到氮气热处理后的 BiVO_4 样品对波长大于 500 nm 的光的吸收效率明显提高. 此外, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品对波长大于 500 nm 的光的吸收效率明显高于其余样品, 其原因一方面是由于氮气气氛热处理使得 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品氧空位比例提高较大, 另一方面是由于 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的铁磁性强, 电子的自旋状态影响了样品的光吸收效率. 由图 6b 估计出 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的光学带隙分别为 2.32、2.37、2.29 和 2.40 eV. 三是氮气气氛热处理后 BiVO_4 样品光电催化分解水产氢的速率显著增强与氧空位导致的还原电势(对应于 BiVO_4 样品导带底(CB)位置)的提高有关. 图 S5 为样品的 X 射线光电子能谱价带谱(VB-XPS). 估算出 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和

$\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的 VB 位置分别为 1.93、1.84、2.00 和 1.75 eV. 考虑到 $E_{\text{VB,NHE}}=\varphi+E_{\text{VB,XPS}}-4.44$ (φ 是仪器功函数, 4.2 eV), 导带电势 $E_{\text{CB,NHE}}=E_{\text{VB,NHE}}-E_g$, 得出 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的 $E_{\text{CB,NHE}}$ 分别为 -0.63 、 -0.77 、 -0.53 和 -0.89 V, 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品具有更负的电极电势, 表明 CB 上的光生电子具有更高还原电势. 因此, 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品的产氢速率显著高于未处理的 BiVO_4 样品. 计算 BiVO_4 样品的量子产率以评价样品光电催化分解水产氢的效率, 正式量子效率(formal quantum efficiency, FQE)的计算公式为^[48-49]:

$$\xi = \frac{dn/dt}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{n,p,\lambda}^0 d\lambda}$$

$$\xi = \frac{10^9 (\nu \times N_A \times K) \times (h \times c)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (I \times A \times \lambda) d\lambda} \times 100\%$$

其中 dn/dt 表示反应速率, $q_{n,p,\lambda}^0$ 是光谱光子通量, ν 代表反应速率($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), N_A 表示阿伏加德罗常数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), K 代表反应转移电子数, h 是普朗克常数($6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c 是光速($3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), I 表示光功率密度($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), A 表示入射光照面积(m^2), λ 代表入射光波长(nm). 光电催化分解水产氢过程中转移的电子数为 2, 即 $K=2$. 估算出 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的 FQE 分别为 0.0086%、0.045%、0.0019% 和 0.032%.

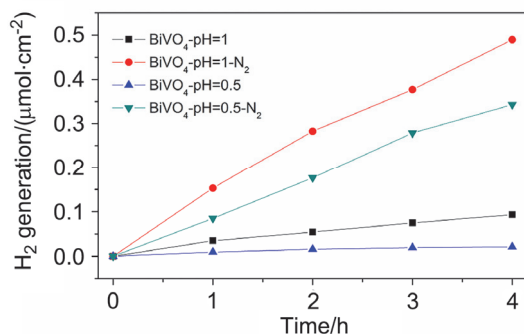


图5 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的光电催化产氢速率

Figure 5 Photocatalytic H_2 evolution observed for the $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ samples

$\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 样品的光电催化产氢速率显著高于 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 样品, 这是因为 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 颗粒的 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例显著高于 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 颗粒. 与 $\text{BiVO}_4\{110\}$ 晶面相比, $\text{BiVO}_4\{010\}$ 晶面具有优先吸附水分子、优异的电荷迁移率和较低的能垒等特性, 因此具有较高 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例的 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 颗粒光电催化产氢效率更高^[50-53]. 在暗状态下进行了莫特肖特

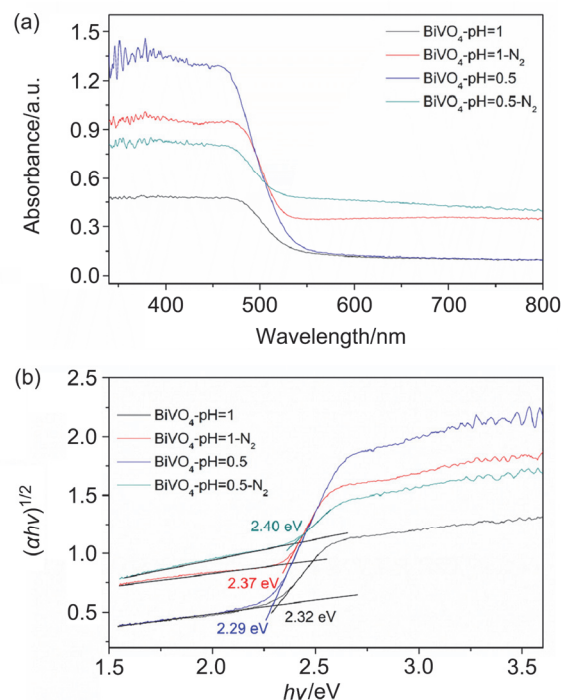


图6 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的吸收光谱图(a)和光学带隙图(b)

Figure 6 Absorption spectra (a) and optical band gap (b) for $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ samples

基(Mott-Schottky, MS)测试, 测试结果如图 7 所示, 所有的阳光极都展现出正的曲线斜率, 说明 BiVO_4 样品都是 n 型半导体. 随着 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例的增大, MS 曲线有着明显的负移($\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品相对 Ag/AgCl 的平带电位分别为 -0.56 、 -0.59 、 -0.44 和 -0.49 V), 即阳光极的平带电位更负, 这表明带弯曲减弱了. 氮气热处理后的 BiVO_4 样品平带电位有着明显的负移, 表明氮气热处理也使得 BiVO_4 样品带弯曲减弱了. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 光电催化产氢速率相对 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 光电催化产氢速率提高了 4.24 倍. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 光电催化产氢速率比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 光电催化产氢速率提高了约 15.28 倍. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 光电催化产氢速率提升幅度显著的原因一是由于氮气气氛热处理使得 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品氧空位浓度提升较高, 电荷转移能力增强^[28-29]; 二是 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品对于波长大于 500 nm 的光的吸收效率明显高于其余样品; 三是 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 样品的铁磁性能强, 强铁磁性能有效地阻止光生电子和空穴的复合, 因为铁磁光催化剂内部的光生电荷具有相同的自旋态, 相同自旋态的电子和空穴不能复合^[38-39]. 利用光致发光光谱(PL)研究了 BiVO_4 样品受激发后的电子空穴复合情况, 光致发光光谱如图 S6 所示, 从图 S6 观察到样品的发光峰的峰强都比较弱. 光致发光光谱反映的是捕捉价带电子跃迁后(光生电子)与空穴

复合导致发光的强度^[30], 氮气热处理后的 BiVO_4 样品光致发光光谱强度更弱, 说明光生载流子的复合率更低, 即光生电子和空穴的分离效率高. $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 样品氮气热处理前后峰强变化更大, 说明铁磁特性对光生电子和空穴的分离效率具有显著的影响, 即铁磁光催化剂中光生电荷具有相同的自旋态, 相同自旋态的电子和空穴不能复合, 因此强铁磁性能有效地阻止了光生电子和空穴的复合. 图 8 为模拟太阳光照下, 偏压 0.8 V (vs. Ag/AgCl) 时, BiVO_4 电极的光电流密度-时间曲线. 从图 8 中看出, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$ 电极的光生电流密度最大, 其光电流密度为 $0.74 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且具有较高 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例的 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 颗粒光生电流密度比 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 颗粒更高. 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 电极的光生电流密度增大, 表明电荷转移阻力减小. 光生电流密度反映了光生电荷的分离与转移能力^[54], 光电流密度-时间曲线表明经过氮气热处理后具有更有效的电荷分离和转移能力. BiVO_4 晶面异质结的线性伏安曲线如图 S7 所示. 由于氧化还原峰的存在, 线性伏安曲线出现了鼓包. 线性伏安曲线表明 BiVO_4 样品的光电流超过了相应的暗电流, 且氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品光电流和暗电流的差值大于未经处理的 BiVO_4 样品. 由于 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 颗粒的 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较高,

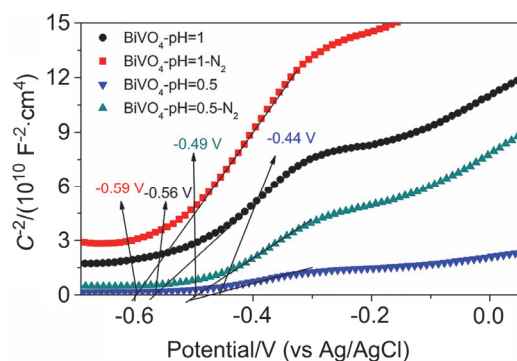


图 7 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 电极的莫特-肖特基曲线

Figure 7 Mott-Schottky plots of $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ electrodes

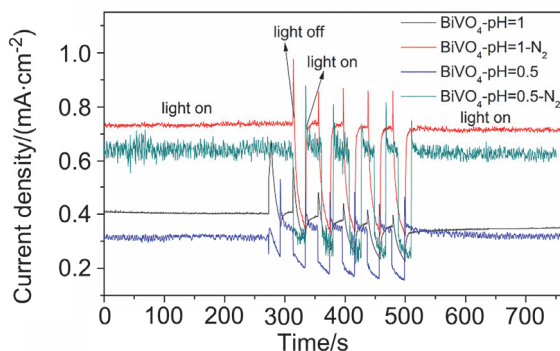


图 8 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ 电极的光电流密度-时间曲线

Figure 8 Photocurrent-time characteristics (J vs t) for $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1\text{-N}_2$, $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ and $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ electrodes

因此 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ 颗粒的光电流密度大于 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ 颗粒. 此外, 氮气气氛热处理后的 BiVO_4 样品的开路电压向负方向移动. 这些光电化学特性与光电催化产氢测试结果相一致.

3 结论

本工作合成了具有不同 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例的 BiVO_4 晶面异质结, 并通过氮气气氛热处理调控了 BiVO_4 晶面异质结的氧空位. BiVO_4 中的氧空位比例随着 $\{010\}/\{110\}$ 比率的增加而降低, 这是因为 $\{010\}$ 晶面中氧空位的形成能低于 $\{110\}$ 晶面. 与 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较高的 BiVO_4 相比, $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较低的 BiVO_4 表现出更好的铁磁性, 这可能是因为 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较低的 BiVO_4 颗粒尺寸较小, 颗粒更立体, 其比表面积和界面区域更大. 氮气气氛热处理后的 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较低的 BiVO_4 晶面异质结展示出更优秀的铁磁性, 其饱和磁化强度可达到 $1.5 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$. $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较高的 BiVO_4 晶面异质结具有更大的光电流密度和产氢速率, 因为 $\text{BiVO}_4\{010\}$ 晶面比 $\text{BiVO}_4\{110\}$ 晶面具有更优先的吸附水分子、更高的电荷迁移率和更低的能垒. 在氮气气氛热处理后, $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较高的 BiVO_4 ($\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$) 和 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例较低的 BiVO_4 ($\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$) 的光电催化分解水产氢效率分别提高了 4.24 和 15.28 倍. 具有更强铁磁性的 BiVO_4 晶面异质结光电催化特性提升更高, 这是由于在铁磁光催化剂中具有相同自旋态的光生电子和空穴不会产生复合, 因此抑制了光生电子-空穴的复合. 氮气气氛热处理后 BiVO_4 晶面异质结光电催化性能的提高可归因于: (1) 可见光吸收能力的显著提高, (2) 电子和空穴的传输能力提高, (3) 光生电子与空穴分离效率增强, 以及 (4) 还原电势的提升. 分析结果表明, 性能的提高是由于氧空位的引入和铁磁性能的增强. 本工作的研究表明, 晶体结构和氧空位的协同调控可以增强表面未饱和的自旋态, 进而调控剩余总磁矩. 本项工作通过晶面和氧空位的双因素协同作用为调节材料铁磁性提供了一种可行的方案, 为提高 BiVO_4 等氧化物晶面异质结的铁磁性和光电催化性能提供了一个参考思路.

4 实验部分

通过溶剂热法合成了晶面取向比例可调控的 BiVO_4 粉末^[45]. 补充信息文件给出了详细的制备过程. 制备过程中溶液的 pH 值不同制备出的样品 $\{010\}/\{110\}$ 晶面比例不同, 分别被标记为 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5$ (溶液的 pH=0.50) 和 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=1$ (溶液的 pH=1.00). 为了增加样品的氧空位浓度, 将粉末样品置于管式炉中, 在氮气气氛中 450°C 热处理 2 h. 获得的两组样品分别被标记为 $\text{BiVO}_4\text{-pH}=0.5\text{-N}_2$ (溶液的 pH=0.50, 经过氮气气氛

热处理)和 BiVO_4 -pH=1- N_2 (溶液的pH=1.00, 经过氮气气氛热处理). 为了进行光电化学表征, 笔者在氟掺杂锡氧化物(FTO)导电玻璃片上制备了薄膜电极样品. 笔者将所制备的粉末样品配成浆料并旋涂到导电玻璃片上制备成膜状电极, 补充信息文件中给出了一个典型的制备过程. 样品的表征、光电化学测量和光电催化活性评估的详细信息也作为电子支持信息提供在补充信息文件中.

致谢

笔者们感谢科学指南针实验平台(www.Shiyanjia.com)为光电化学性能测试提供的支持.

References

- [1] AlSalka, Y.; Granone, L. I.; Ramadan, W.; Hakki, A.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. *Appl. Catal., B* **2019**, *244*, 1065.
- [2] Chehade, G.; Dincer, I. *Fuel* **2021**, *299*, 120845.
- [3] Sivagurunathan, P.; Sivagurunathan, P.; Kadier, A.; Mudhoo, A.; Kumar, G.; Chandrasekhar, K.; Kobayashi, T.; Xu, K. In *Nanomaterials: Biomedical, Environmental, and Engineering Applications*, Eds.: Kanchi, S.; Ahmed, S.; Sabela, M. I.; Hussain, C. M., Scrivener Publishing LLC, Beverly, **2018**, pp. 217~238.
- [4] McKone, J. R.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 407.
- [5] Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12631.
- [6] Chu, S.; Li, W.; Yan, Y.; Hamann, T.; Shih, I.; Wang, D.; Mi, Z. *Nano Futures* **2017**, *1*, 022001.
- [7] Zhu, S.; Wang, D. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700841.
- [8] Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
- [9] Kim, T. W.; Ping, Y.; Galli, G. A.; Choi, K. S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8769.
- [10] Wang, W.; Strohbeen, P. J.; Lee, D.; Zhou, C.; Kawasaki, J. K.; Choi, K. S.; Liu, M.; Galli, G. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 2899.
- [11] Guo, M.; Wang, Y.; He, Q.; Wang, W.; Wang, W.; Fu, Z.; Wang, H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58633.
- [12] Lv, D.; Zhang, D.; Pu, X.; Kong, D.; Lu, Z.; Shao, X.; Ma, H.; Dou, J. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *174*, 97.
- [13] Hu, Y.; Fan, J.; Pu, C.; Li, H.; Liu, E.; Hu, X. *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, *337*, 172.
- [14] Malathi, A.; Madhavan, J.; Ashokkumar, M.; Arunachalam, P. *Appl. Catal., A* **2018**, *555*, 47.
- [15] Li, J. *Guangzhou Chem. Ind.* **2018**, *46*, 20 (in Chinese). (李杰, 广州化工, **2018**, *46*, 20.)
- [16] Chen, Z. Y.; Sun, J.; Luo, X. W.; Li, X. Y.; Shen, M. X.; Huang, Z. J. *Environ. Chem.* **2020**, *39*, 2129 (in Chinese). (陈紫盈, 孙洁, 罗雪文, 李秀莹, 沈敏贤, 黄柱坚, 环境化学, **2020**, *39*, 2129.)
- [17] Li, J.; Pang, X. J.; Wu, Y. F. *New Chem. Mater.* **2020**, *48*, 19 (in Chinese). (李杰, 逢显娟, 吴艳芳, 化工新型材料, **2020**, *48*, 19.)
- [18] Xiao, L. G.; Wang, Y. M. *Mod. Chem. Ind.* **2023**, *43*, 41 (in Chinese). (肖力光, 王一鸣, 现代化工, **2023**, *43*, 41.)
- [19] Rao, P. M.; Cai, L.; Liu, C.; Cho, I. S.; Lee, C. H.; Weisse, J. M.; Yang, P.; Zheng, X. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1099.
- [20] Wang, S. C.; Chen, P.; Yun, J. H.; Hu, Y. X.; Wang, L. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8500.
- [21] Pan, Q. G.; Yang, K. R.; Wang, G. L.; Li, D. D.; Sun, J.; Yang, B.; Zou, Z. Q.; Hu, W. B.; Wen, K.; Yang, H. *Chem. Eng. J.* **2019**, *372*, 399.
- [22] Regmi, C.; Kshetri, Y. K.; Pandey, R. P.; Kim, T. H.; Gyawali, G.; Lee, S. W. *J. Environ. Sci.* **2019**, *75*, 84.
- [23] Qin, Q.; Cai, Q.; Li, J.; Jian, C.; Hong, W.; Liu, W. *Solar RRL* **2019**, *3*, 1900301.
- [24] Zhang, Y.; Chen, X.; Jiang, F.; Bu, Y.; Ao, J. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 9184.
- [25] Chen, S.; Huang, D.; Xu, P.; Xue, W.; Lei, L.; Chen, Y.; Zhou, C.; Deng, R.; Wang, W. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 127573.
- [26] Xu, H.; Fan, W.; Zhao, Y.; Chen, B.; Gao, Y.; Chen, X.; Xu, D.; Shi, W. *Chem. Eng. J.* **2021**, *411*, 128480.
- [27] Li, C.; Feng, F.; Jian, J.; Xu, Y.; Li, F.; Wang, H.; Jia, L. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *79*, 21.
- [28] Yan, J. C.; Shi, Q.; Li, H. S.; Dai, S. H.; Gan, L. M.; Dong, H. Y.; Zhu, Q. Y.; Liu, S. G.; Tan, X. C.; Gao, J. *Acta Sci. Circumst.* **2021**, *41*, 2120 (in Chinese). (闫敬超, 施钦, 李欣松, 戴世华, 甘林萌, 董慧峪, 朱倩颖, 刘绍刚, 谭学才, 高健, 环境科学学报, **2021**, *41*, 2120.)
- [29] Liu, Y. F.; Yang, Y. R.; Sun, Z. X.; Liu, C.; Qiu, M.; Gao, F. *J. South China Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2022**, *54*, 22 (in Chinese). (刘宇飞, 杨玉蓉, 孙政新, 刘畅, 邱敏, 高帆, 华南师范大学学报(自然科学版), **2022**, *54*, 22.)
- [30] Pan, S. Y.; Zhao, C.; Li, M.; Hu, X. D. *Ind. Water Treat.* **2023**, *43*, 146 (in Chinese). (潘淑颖, 赵超, 李曼, 胡雪荻, 工业水处理, **2023**, *43*, 146.)
- [31] Yue, X. Y.; Cheng, L.; Fan, J. J.; Xiang, Q. J. *Appl. Catal., B* **2022**, *304*, 120979.
- [32] Wang, S. C.; He, T. W.; Chen, P.; Du, A. J.; Ostrikov, K. K.; Huang, W.; Wang, L. Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001385.
- [33] Zhao, D.; Zong, W.; Fan, Z.; Fang, Y. W.; Xiong, S.; Du, M.; Wu, T.; Ji, F.; Xu, X. *J. Nanopart. Res.* **2017**, *19*, 124.
- [34] Wang, S.; Chen, P.; Bai, Y.; Yun, J. H.; Liu, G.; Wang, L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1800486.
- [35] Wu, J. M.; Chen, Y.; Pan, L.; Wang, P.; Cui, Y.; Kong, D.; Wang, L.; Zhang, X.; Zou, J. *J. Appl. Catal., B* **2018**, *221*, 187.
- [36] Shi, C.; Dong, X.; Wang, X.; Ma, H.; Zhang, X. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 128.
- [37] Li, G. L. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 9130.
- [38] Wang, G.; Xiong, S.; Chen, Y.; Wang, C.; Lv, S.; Jia, K.; Xiang, Y.; Liu, J.; Liu, C.; Li, Z. *J. Mater. Sci. Technol.* **2023**, *160*, 240.
- [39] Gao, W.; Peng, R.; Yang, Y.; Zhao, X.; Cui, C.; Su, X.; Qin, W.; Dai, Y.; Ma, Y.; Liu, H.; Sang, Y. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2129.
- [40] Mtangi, W.; Tassinari, F.; Vankayala, K.; Vargas Jentzsch, A.; Adelizzi, B.; Palmans, A. R.; Fontanesi, C.; Meijer, E. W.; Naaman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2794.
- [41] Javed, H.; Rehman, A.; Mussadiq, S.; Shahid, M.; Khan, M. A.; Shakir, I.; Agboola, P. O.; Aboud, M. F. A.; Warsi, M. F. *Synth. Met.* **2019**, *254*, 1.
- [42] Garcés-Pineda, F. A.; Blasco-Ahicart, M.; Nieto-Castro, D.; López, N.; Galán-Mascarós, J. R. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 519.
- [43] Yu, C. L.; Wen, H. R.; Xiang, B.; Zhang, C. X. *J. Jiangxi Univ. Sci. Technol.* **2009**, *30*, 9 (in Chinese). (余长林, 温和瑞, 相彬, 张彩霞, 江西理工大学学报, **2009**, *30*, 9.)
- [44] Wang, J. L.; Liao, R.; Li, Y. L.; Pan, X. Q.; Huang, H. Y.; Guo, B. G.; Liu, H. F.; Xie, R. S. *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2020**, *57*, 341 (in Chinese). (王捷琳, 廖蕊, 李园利, 潘小琴, 黄鹤燕, 郭宝刚, 刘海峰, 谢瑞士, 四川大学学报(自然科学版), **2020**, *57*, 341.)
- [45] Zhao, Y.; Ding, C.; Zhu, J.; Qin, W.; Tao, X.; Fan, F.; Li, R.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9653.
- [46] Tan, H.; Zhao, Z.; Zhu, W. B.; Coker, E. N.; Li, B.; Zheng, M.; Yu, W.; Fan, H.; Sun, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19184.
- [47] Li, Z. P.; Dai, J. F.; Cheng, C.; Feng, W. *Mater. Rev.* **2022**, *36*, 20120114 (in Chinese). (李增鹏, 戴剑锋, 成晨, 冯伟, 材料导报, **2022**, *36*, 20120114.)
- [48] Braslavsky, S. E.; Braun, A. M.; Cassano, A. E.; Emeline, A. V.; Litter, M. I.; Palmisano, L.; Parmon, V. N.; Serpone, N. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 931.
- [49] Chen, X. J.; Shi, R.; Chen, Q.; Zhang, Z. J.; Jiang, W. J.; Zhu, Y. F.; Zhang, T. R. *Nano Energy* **2019**, *59*, 644.
- [50] Yang, J.; Wang, D.; Zhou, X.; Li, C. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 1320.
- [51] Tan, H. L.; Wen, X.; Amal, R.; Ng, Y. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1400.
- [52] Zhao, G. S.; Li, Y. X.; Niu, S. Y.; Liu, W.; Chang, L. M. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **2014**, *33*, 2011 (in Chinese). (赵国升, 李玉鑫, 牛思宇, 刘伟, 常立民, 硅酸盐通报, **2014**, *33*, 2011.)
- [53] Liu, W.; Zhao, G. S.; Chang, L. M.; An, M. Z. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **2016**, *35*, 2841 (in Chinese). (刘伟, 赵国升, 常立民, 安茂忠, 硅酸盐通报, **2016**, *35*, 2841.)
- [54] Yue, X. Y.; Cheng, L.; Li, F.; Fan, J. J.; Xiang, Q. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208414.

(Zhao, C.)