

文章编号: 1001-3555(2021)03-0235-08

Ni₃N 修饰 BiVO₄ 用于光电催化分解水的研究

葛建华^{1,2*}, 章志平¹, 江道传², 杜平武^{2*}

(1. 安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南, 232001; 2. 中国科学技术大学 化学与材料科学学院,
中国科学院 能量转换材料重点实验室 / 能源材料化学协同创新中心, 安徽 合肥, 230026)

摘要: 近年来, 基于BiVO₄光阳极的光电催化分解水技术引起人们的关注。我们通过水热-氨化法制备出Ni₃N纳米颗粒, 首次将其作为助催化剂修饰到BiVO₄光阳极上光电催化分解水。实验表明, Ni₃N纳米颗粒成功负载到BiVO₄光阳极表面并可有效抑制表面电荷复合以及提高光电催化分解水性能。在1.23 V v. RHE处光电流密度可达3.23 mA/cm²。此外, Ni₃N/BiVO₄光阳极的最大值ABPE值达0.88%, 并呈现出良好的稳定性。

关键词: 光电催化; BiVO₄; 光阳极; Ni₃N; 助催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.03.004

氢能因其热值高、燃烧过程中不排放温室气体、燃烧产物为水以及原料来源广泛等优点受到人们的关注^[1-3]。自1972年日本科学家Honda和Fujishima^[4]首次报道光电催化分解水以来, 利用光电催化分解水制氢技术被认为是解决当前化石燃料短缺、CO₂排放所导致的全球变暖的重要途径之一^[5-7]。

到目前为止, 大量光阳极材料, 如TiO₂、WO₃、Fe₂O₃、ZnO、BiVO₄陆续被报道出来^[8-11]。其中, 带隙宽度约为2.4 eV的n型单斜白钨矿BiVO₄光阳极材料由于其具有优异的可见光吸收能力、合适的产氧能带结构以及无毒、稳定性好等优点引起广大研究者们极大的兴趣^[12-13]。然而, 空白BiVO₄低效的载流子传输性能、缓慢的表面水氧化动力学过程制约其光电催化分解水反应活性, 从而使其光电转化效率与理论值相差较大^[14]。

近年来, 为提升BiVO₄光电催化分解水反应活性, 研究者采用元素掺杂、表面修饰、负载助催化剂、构建复合结构等方法对BiVO₄光阳极进行改性^[14]。如Zhao等^[15]制备的W掺杂BiVO₄光阳极能有效的促进光生电荷分离和增强光电流密度;

Ye等^[16]构建的p-n BiOI/BiVO₄光阳极异质结能提升BiVO₄可见光吸收能力和光生载流子分离效率。其中, 在模拟太阳光照射下, 复合光阳极的电流密度可提升至3.27 mA/cm²; Ge等^[17]首次在纳米多孔BiVO₄光阳极表面修饰FeP非贵金属纳米助催化剂实现了界面电荷有效分离。

研究表明: 助催化剂可提供反应活性位点、加速光光阳极/助催化剂界面间的光生电荷分离和转移, 改善水氧化动力学过程、进而提高光电催化反应的效率。因此, 负载廉价、高效析氧助催化剂来提高BiVO₄光阳极的光电催化分解水的效率引起了人们极大地关注。

综上所述, 我们通过水热-高温氨化法制备出Ni₃N, 首次将其作为非贵金属助催化剂修饰到BiVO₄光阳极上, 采用一系列表征手段对Ni₃N/BiVO₄光电催化体系进行表征。实验结果表明Ni₃N纳米颗粒成功的负载到BiVO₄光阳极且没有改变其原有的结构。与此同时, Ni₃N纳米颗粒可降低光电化学水氧化的起始过电势和提升其光电分解水的光电流密度。

收稿日期: 2020-01-07; 修回日期: 2021-02-02。

基金项目: 2020年度高校优秀人才支持计划项目(No.gxyq2020012); 安徽省自然科学基金面上项目(No.1808085ME139); 安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目(No.KJ2014A069); 国家自然科学基金(No.21473170, 51878004); 中央高校基本科研基金(No.WK3430000001)(Anhui Province University Outstanding Young Talents Project (No.gxyq2020012); Natural Science Fund of Anhui Province (No.1808085ME139); Natural Science Foundation of Universities of Anhui Province (No.KJ2014A069); Natural Science Fund of China(No.21473170, No.51878004); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.WK3430000001)).

作者简介: 葛建华(1982-), 男, 博士, 副教授, 光电催化方向, E-mail: jhge@aust.edu.cn(Ge jian-hua(1982-), Male, Ph.D, associate professor, Photocatalytic direction, E-mail:jhge@aust.edu.cn).

* 通讯联系人, E-mail: jhge@aust.edu.cn.

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

实验试剂主要有对苯醌($C_6H_4O_2$, 纯度 $\geq 99.0\%$)、五水硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 纯度 $\geq 99.0\%$)、乙酰丙酮氧钒($C_{10}H_{14}O_5V$, 纯度 $\geq 98.0\%$)、碘化钾(KI, 纯度 $\geq 99.0\%$)、六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$, 纯度 $\geq 98.0\%$)、二甲亚砜(DMSO, 纯度 $\geq 99.0\%$)、六水硝酸镍($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 纯度 $\geq 99.0\%$)等。上述实验试剂均为分析纯且使用前未作进一步纯化。

1.2 样品的制备

1.2.1 $BiVO_4$ 光阳极的制备 $BiVO_4$ 光阳极的制备是通过高温煅烧电沉积 $BiOI$ 纳米片而成^[18]。具体实验过程如下：磁力搅拌下，将 3.32 g KI 完全溶解于 50 mL 去离子水中，调节 pH 值至 1.7，加入约 970.14 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，不断搅拌至完全溶解。将含 497.26 mg 对苯醌的乙醇溶液加入到上述溶液中并不断磁力搅拌 10 min。采用电沉积法获取面积为 1 cm × 1 cm 的 $BiOI$ 膜。然后，将 75 μL 含乙酰丙酮氧钒 DMSO 溶液均匀分散在 $BiOI$ 膜上，随后在室温下以 2 °C/min 升温至 450 °C，并在 450 °C 下空气气氛中煅烧 120 min。将制备的光阳极在 NaOH 溶液中浸泡约 30 min，去除多余的 V_2O_5 ，分别用去离子水、无水乙醇冲洗多次，自然风干，得 $BiVO_4$ 光阳极。

1.2.2 Ni_3N 的制备 Ni_3N 纳米颗粒通过水热-氨化法制备而成^[3,19-20]。具体实验过程如下：室温下，在磁力搅拌下将一定量的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和六亚甲基四胺(HMT)完全溶解于 50 mL 去离子水中。将上述溶液转移到 100 mL 的高压反应釜中，在 120 °C 下水热反应 12 h。离心收集反应产物，分别用去离子水、无水 C_2H_5OH 洗涤多次，60 °C 下烘干。然后，将 0.5 g 上述产物在 NH_3 气氛中 380 °C 下煅烧 3 h(升温速率为 5 °C/min)。反应所得产物用去离子水、无水乙醇洗涤多次，60 °C 下真空烘干，得 Ni_3N 纳米颗粒。

1.2.3 $Ni_3N/BiVO_4$ 光阳极的制备 通过简易的滴涂法制备 $Ni_3N/BiVO_4$ 光阳极^[17]。具体实验过程如下：将 1.0 mg Ni_3N 纳米颗粒超声分散在 1.0 mL 的无水乙醇中。然后将一定量的 Ni_3N 纳米颗粒悬浮液滴到 $BiVO_4$ 光阳极表面，在 30 °C 下烘干，得 $Ni_3N/BiVO_4$ 光阳极。

1.3 样品的表征

样品的晶型结构采用 X 射线衍射(D/max-TTR

III) 测定，扫描范围 10° ~70°。SEM 图像采用场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F) 获取。TEM 图像利用高分辨透射电子显微镜(JEM-2010) 测定。紫外-可见吸收光谱采用固体紫外-可见光谱仪(Solid 3700) 测定。利用 X 射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250) 采集样品的 XPS 图谱。电化学性能在标准三光阳极体系中利用电化学工作站(CHI660 型；上海辰华仪器有限公司) 进行测定。其中，光阳极为工作极，对极和参比极为铂片和 Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)。其中，表面电荷分离效率($\eta_{surface}$) 的计算是按照公式： $\eta_{surface} = J_{water} / J_{sulfite}$ ，其中 J_{water} 和 $J_{sulfite}$ 分别代表光电化学水氧化和亚硫酸钠氧化的电流密度。ABPE 的计算按照公式：

$$ABPE = \left((1.23 - V_{RHE}) \times \frac{J_{light} - J_{dark}}{P_{light}} \right) \times 100\%$$

其中， V_{RHE} 表示相对于标准氢电极所施加的偏压， J_{light} 和 J_{dark} 分别是测量得到的光电流和暗电流(mA/cm^2)。 P_{light} 是入射光 AM 1.5 G 的光强($100 mW/cm^2$)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 分别为 Ni_3N 、 $BiOI$ 、 $BiVO_4$ 光阳极和 $Ni_3N/BiVO_4$ 光阳极的 XRD 谱图。由图可以看出， Ni_3N 的

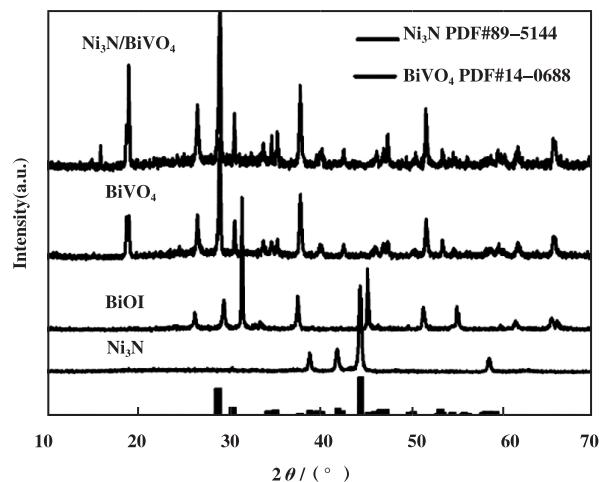


图 1 Ni_3N 、 $BiOI$ 、 $BiVO_4$ 和 $Ni_3N/BiVO_4$ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Ni_3N , $BiOI$, $BiVO_4$ and $Ni_3N/BiVO_4$ composites

衍射特征峰位于 38.9°、42.5°、44.5° 以及 58.6°，

分别对应于六方晶系 Ni_3N (JCPDS #89-5144) 的(110), (002), (111) 和(112) 晶面且匹配度较好, 无其它的杂质峰出现。由此, 可证明 Ni_3N 被成功制备且纯度高。同时, BiOI (PDF#10-0445)、 BiVO_4 (PDF#14-0688) 样品同样可证明被成功制备^[21]。然而样品 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 的 XRD 图谱中并没有显示出 Ni_3N 的特征衍射峰, 可能是由于 Ni_3N 的负载量较低造成的。此外, 运用高分辨 XPS 光谱进一步表征 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$

复合光阳极的表面化学成分和化合态。如图 2a 所示, 样品中存在着 C、O、Bi、N、V 和 Ni 等元素。其中, C 元素源于谱图的校正标准以及部分 O 元素可能源自于吸附的 O_2 分子。在 399.6 eV(图 2b 所示) 处的 N 1s 单峰对应于金属 Ni—N 键以及 879、873.3、861.4 和 855.8 eV(图 2c 所示) 对应于应于 $\text{Ni} 2p_{3/2}$ 的轨道峰^[19]。

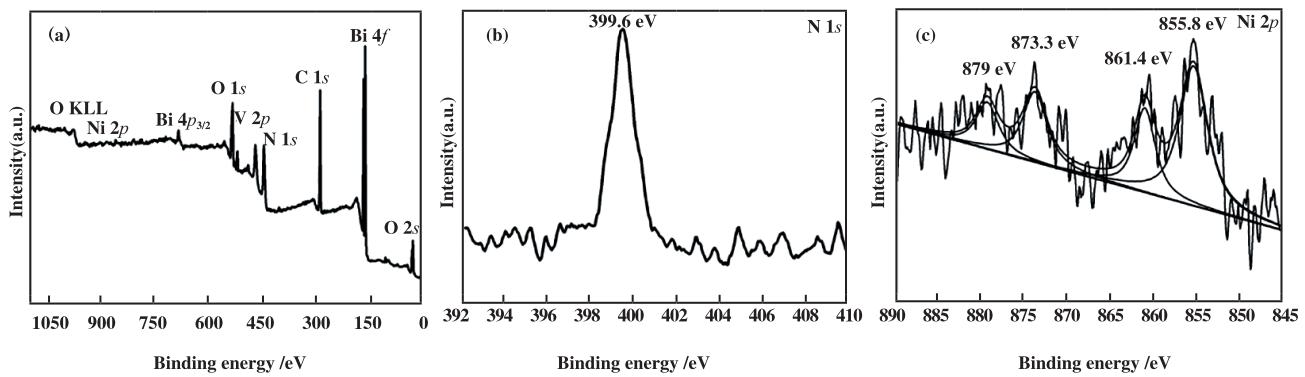


图 2 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ (a) XPS Survey Spectra; (b) N 1s; (c) Ni 2p

2.2 形貌表征

采用 SEM 和 TEM 手段对样品的形貌结构进行表征。从图 3a 可知 BiOI 光阳极是由大量纳米片构

成且纳米片的厚度约为 20 nm。由 BiVO_4 光阳极的正面(如图 3b 所示)和截面 SEM 图(如图 3c 所示)可知, BiVO_4 光阳极为多孔结构。同时, 与 BiVO_4 SEM

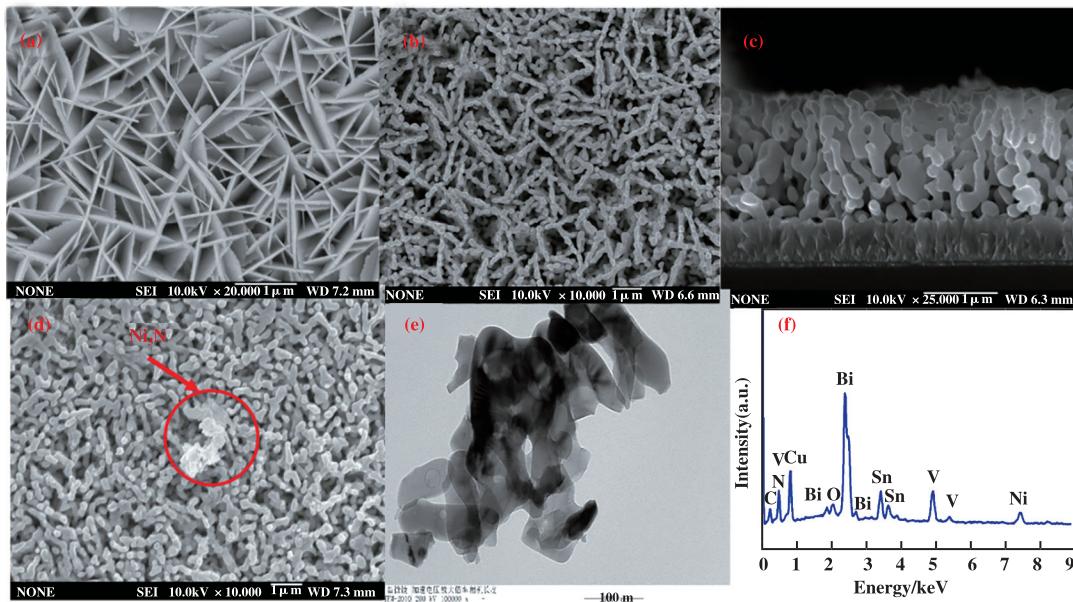


图 3 (a) BiOI , BiVO_4 , $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极的微观形貌图、构成图

Fig.3 Morphologies and compositions of BiOI , BiVO_4 together with $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ composites

图相比, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极的 SEM 图中出现了较小

的纳米颗粒(如图 3d 所示), 进一步通过 TEM、EDS

表征可知，样品中仅仅含有 Ni、N、C、Bi、O、Cu、Sn 和 V 元素^[22]。其中，C、Cu 和 Sn 元素分别来自参比、基底以及 FTO 玻璃^[23]。综合上述表征结果可以

证明 Ni₃N 成功负载到 BiVO₄ 光阳极表面上。

2.3 光电性能表征

如图 4a 所示，在 AM 1.5 G 照射下，Ni₃N/BiVO₄

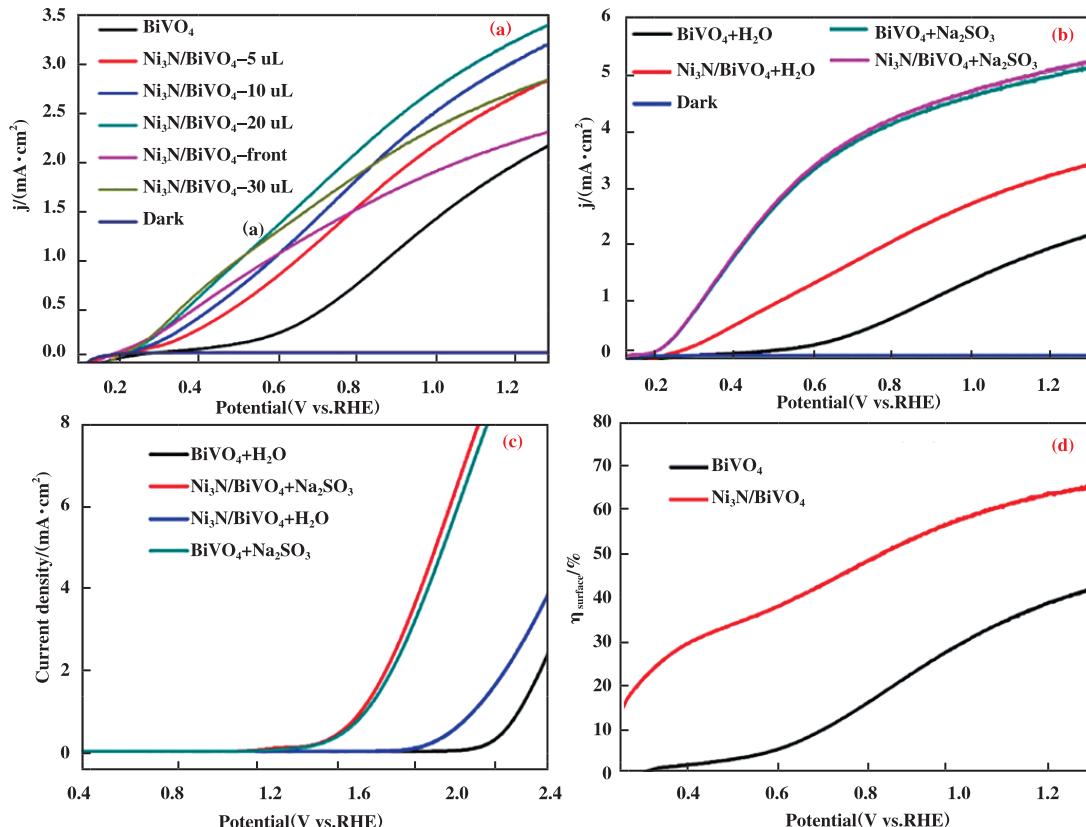


图 4 光阳极的光电性能图

Fig.4 Photoelectrochemical performances of photoanodes

光阳极的背照光电流密度比前照光电流密度大。其中，BiVO₄ 在 1.23 V vs.RHE 处的电流密度约为 2.0 mA/cm²。当 Ni₃N 负载量为 20 μL 时，Ni₃N/BiVO₄ 光阳极在 1.23 V vs.RHE 处的电流密度约为 3.23 mA/cm²。由此可知，Ni₃N 助催化剂有助于提高 Ni₃N/BiVO₄ 复合光阳极的体系内的光电流密度。

由图 4b 可知，BiVO₄ 与 Ni₃N/BiVO₄ 光阳极氧化 Na₂SO₃ 时，在 1.23 V vs.RHE 处的电流密度高达 5.1 mA/cm²，远高于 BiVO₄ 光电化学水氧化的电流密度，且其起始过电势也比 BiVO₄ 光电催化水氧化起始过电势要小。然而，对于光电催化水氧化，无论是起始过电势还是电流密度 Ni₃N/BiVO₄ 光阳极皆比 BiVO₄ 光阳极优异。说明 Ni₃N 的存在，有助于提高复合光阳极 BiVO₄ 在光电催化水分解过程中的水氧化动力学。

鉴于氧化 Na₂SO₃ 在动力学上比氧化 H₂O 要容

易，在 K₃BO₃ 电解液中加入 0.2 mol/L Na₂SO₃ 用来探究光阳极的表面反应动力学。如图 4c 所示，BiVO₄ 在暗电流作用下对 Na₂SO₃ 氧化的起始过电势远远低于 H₂O 氧化过电势。说明 BiVO₄ 光阳极水氧化动力学比较缓慢。与此同时，与 BiVO₄ 光阳极相比，Ni₃N/BiVO₄ 光阳极电催化水氧化过电势明显负移。表明负载 Ni₃N 有助于提高 Ni₃N/BiVO₄ 复合光阳极的水氧化动力学。此外，BiVO₄ 与 Ni₃N/BiVO₄ 光阳极氧化 Na₂SO₃ 性质相近，且其氧化动力学过程十分迅速。

如图 4 d 所示，当电势低于 0.8 V vs.RHE 时，BiVO₄ 光阳极的表面电荷分离效率相对较低。在 1.23 V vs.RHE 处，BiVO₄ 光阳极的表面电荷分离效率约为 40%。与 BiVO₄ 光阳极相比，Ni₃N/BiVO₄ 光阳极在整个电势区间均表现出明显的表面电荷分离效率提升现象。其中，Ni₃N/BiVO₄ 的表面电荷分离

效率在 1.23 V vs.RHE 处可达到约 65%.

2.4 电荷转移性能

如图 5a 所示, 采用 AM 1.5G 的光源照射光阳极, BiVO_4 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极电流立即产生; 当

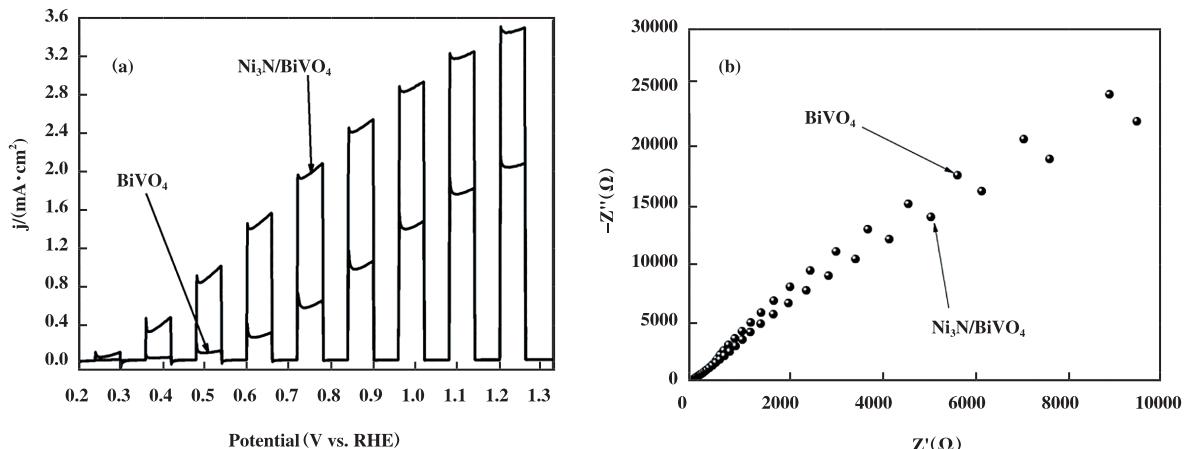


图 5 (a) 挡光条件下光阳极的电流-电压曲线;(b) 光阳极的交流阻抗图谱

Fig.5 (a) The Photocurrent Transients of Photoanodes; (b) EIS Curves for Photoanodes

阳极在光电水氧化过程中界面电荷复合严重. 然而, 当其表面修饰 Ni_3N 纳米颗粒后, 瞬态尖峰明显减弱, 表明在 Ni_3N 的作用下, 界面电荷得到有效的转移. 此外, 光阳极的电化学交流阻抗(EIS)图谱如图 5b 所示. 相比于 BiVO_4 , $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极半圆的半径

要小, 说明其更快的界面电荷转移能力.

2.5 光学性能及能带结构

光阳极的光学性能通过紫外-漫反射光谱测定. 如图 6a 所示, BiVO_4 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 均在 525 nm 处呈现出相同的吸收带边. 由图 5b 可知, BiVO_4 和

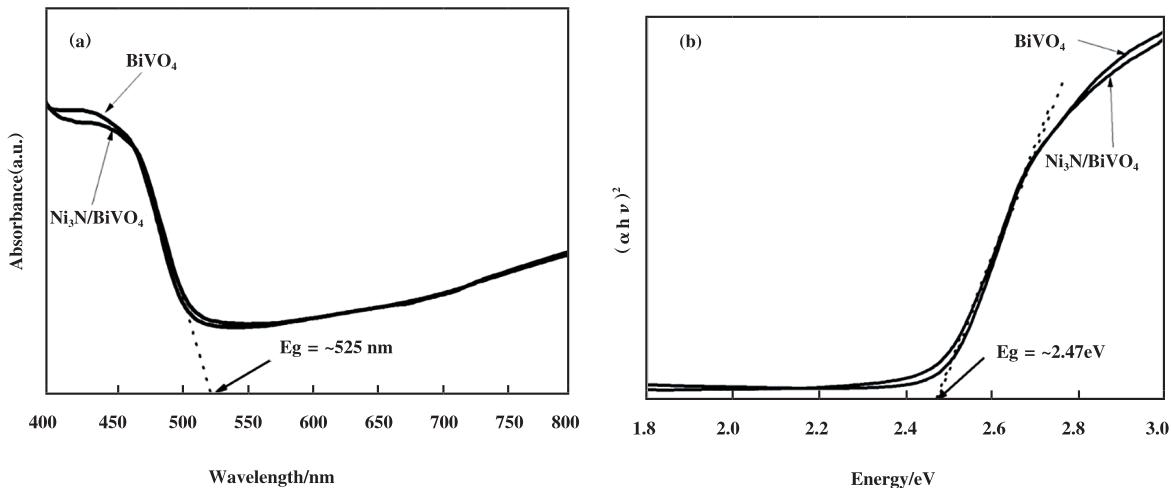


图 6 (a) 光阳极的紫外-可见吸收光谱;(b) 光阳极禁带宽度谱图

Fig.6 (a) The optical absorption spectrum of the photoanodes; (b) Tauc plot of photoanodes

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极具有相同的能带间隙(约为 2.47 eV). 说明负载 Ni_3N 纳米颗粒后, BiVO_4 光阳极材料的结构吸光性能并没有发生改变. 从另外一个方面来讲, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极 PEC 活性的提升并不是因为吸光能力提升而引起. 综上所述, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 的

PEC 分解水活性的提高是由于其表面电荷分离效率的提升而造成的.

2.6 偏压光电转换效率及稳定性

由图 7a 可知, 在 0.7 V vs.RHE 处, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极的偏压光电转换效率(ABPE)最大值可达

0.88%，比未修饰 Ni_3N 纳米颗粒的 BiVO_4 光阳极要高出很多。同时， $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极的 PEC 稳定性

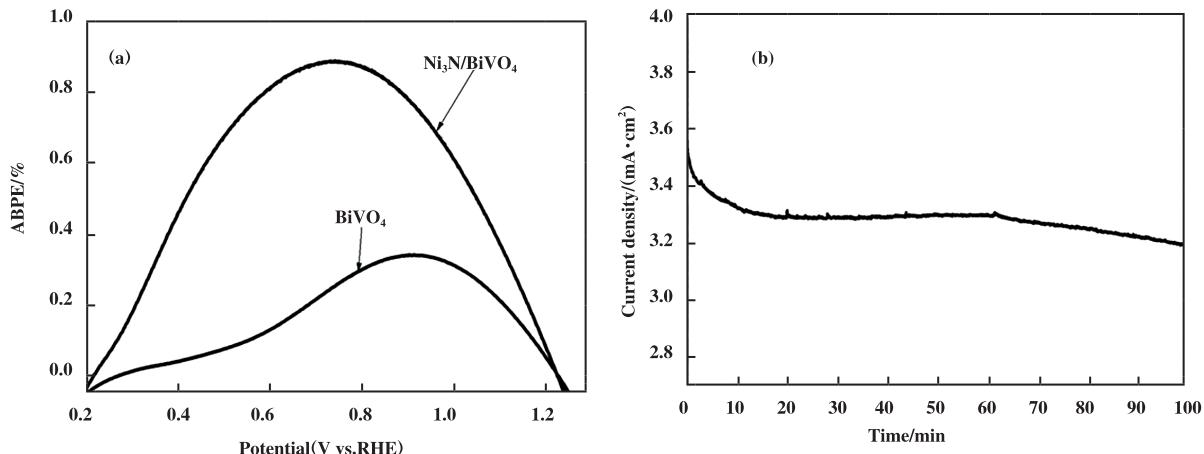


图 7 (a) 光阳极的 ABPE; (b) $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 的稳定性测试

Fig.7 (a) ABPE curves for photoanodes; (b) Stability test carried out at a constant potential of 1.23 V vs. RHE

照 60 min 内，电流密度逐渐从 3.6 mA/cm² 下降至 3.2 mA/cm²，可能由于 Ni_3N 纳米颗粒在电解反应过程逐渐脱落或部分 Ni_3N 颗粒被氧化造成。

3 结论

我们通过水热 - 高温氨化法制备出 Ni_3N ，首次将其作为非贵金属助催化剂修饰到 BiVO_4 光阳极上。 Ni_3N 纳米颗粒成功的负载到 BiVO_4 光阳极且未有改变其原有的结构。同时， Ni_3N 纳米颗粒可降低光电化学水氧化的起始过电势、有效抑制表面电荷复合和提升其光电分解水的光电流密度。其中，在 1.23 V v. RHE 处电流密度可达约 3.23 mA/cm²。此外，在 0.7 V vs.RHE 处， $\text{Ni}_3\text{N}/\text{BiVO}_4$ 光阳极的 ABPE 值达 0.88%，且其稳定性良好。

参考文献：

- [1] a. Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems [J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(29): 4920–4935.
b. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
- [2] c. Wang Yu-ying(王玉营), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), et al. Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
- [3] Ge J, Jiang D, Zhang L, et al. Embedding noble-metal-free Ni_2P cocatalyst on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic H_2 evolution in water under visible light [J]. *Catal Lett*, 2018, **148**(12): 3741–3749.
- [4] Ge J, Liu Y, Jiang D, et al. Integrating non-precious-metal cocatalyst Ni_3N with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic H_2 production in water under visible-light irradiation [J]. *Chin J Catal*, 2019, **40**(2): 160–167.
- [5] Honda K, Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [6] Walter M, Warren E, McKone J, et al. Solar water splitting cells [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6446–6473.
- [7] Zhou Wei(周威), Guo Jun-kang(郭君康), Shen Sheng(申升), et al. Progress in photocatalytic carbon dioxide reduction(光电催化二氧化碳还原研究进展) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2020, **36**(3): 71–81.
- [8] Zhang L, Ran J, Qiao S, et al. Characterization of semiconductor photocatalysts [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(20): 5184–5206.
- [9] Zhang L, Zhao Z, Wang T, et al. Nano-designed semiconductors for electro-and photoelectro-catalytic

- conversion of carbon dioxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(14): 5423–5443.
- [9] Zhang Wen-hua(张文华), Dian Li-wen(佃丽雯), Chen Hai-yan(陈海燕), et al. Improvement of photocatalytic performance of tungsten oxide (WO_3) thin film and its application(氧化钨(WO_3)薄膜光电催化性能的改善及应用) [J]. *Chem Ind Eng Prog(化工进展)*, 2020, **39**(2): 521–532.
- [10] Cheng Xiang(程翔), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress of TiO_2 nanoarray photoanode photocatalysis for water decomposition (TiO_2 纳米阵列光阴极光电催化水分解研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 341–365.
- [11] Chen Dai-mei(陈代梅), Wu Cheng-lin(伍承林), Li Jin-hong(李金洪), et al. Preparation and catalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{Ni-Fe}$ hydrotalcite composite photoelectrode ($\text{TiO}_2/\text{Ni-Fe}$ 水滑石复合光电极的制备及催化性能) [J]. *Research and Exploration in Laboratory(实验室研究与探索)*, 2020, **39**(11): 59–77.
- [12] Vo T, Chiu J, Chiang C, et al. Solvent-engineering assisted synthesis and characterization of BiVO_4 photoanode for boosting the efficiency of photoelectrochemical water splitting [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2017, **166**: 212–221.
- [13] Gong Jin-long(巩金龙). New high efficiency bismuth vanadate photoanode for water photolysis(新型高效光解水用钒酸铋光阴极) [J]. *Chin Sci Bull(科学通报)*, 2018, **63**(16): 1521–1522.
- [14] Luo W, Yang Z, Li Z, et al. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO_4 photoanode [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(10): 4046–4051.
- [15] Zhao X, Hu J, Chen S, et al. An investigation on the role of W doping in BiVO_4 photoanodes used for solar water splitting [J]. *PhysChemChemPhys*, 2018, **20**(19): 13637–13645.
- [16] Ye K, Chai Z, Gu J, et al. BiOI-BiVO_4 photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p-n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics [J]. *Nano Energy*, 2015, **18**: 222–231.
- [17] Ge J, Ding X, Jiang D, et al. Efficient improved charge separation of FeP decorated worm-like nanoporous BiVO_4 photoanodes for solar-driven water splitting [J]. *Catal Lett*, 2021, **151**(5): 1231–1238.
- [18] Kim T, Choi K. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting [J]. *Science*, 2014, **343**(6174): 990–994.
- [19] Sun Z, Chen H, Zhang L, et al. Enhanced photocatalytic H_2 production on cadmium sulfide photocatalysts using nickel nitride as a novel cocatalyst [J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(34): 13289–13295.
- [20] Ge J, Zhang L, Xu J, et al. Nitrogen photofixation on holey $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with carbon vacancies under visible-light irradiation [J]. *Chin Chem Lett*, 2020, **31**(3): 792–796.
- [21] Ge Lei(戈磊), Zhang Xian-hua(张宪华). Synthesis of a new visible light catalyst BiVO_4 by microemulsion method and its photocatalytic performance(微乳液法合成新型可见光催化剂 BiVO_4 及光催化性能研究) [J]. *J Inorg Mater(无机材料学报)*, 2009, **2009**(3): 453–456.
- [22] Sun Z, Zheng H, Li J, et al. Extraordinarily efficient photocatalytic hydrogen evolution in water using semiconductor nanorods integrated with crystalline Ni_2P cocatalysts [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(9): 2668–2676.
- [23] Liu X, Cui S, Sun Z, et al. Copper oxide nanomaterials synthesized from simple copper salts as active catalysts for electrocatalytic water oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **160**: 202–208.

Ni₃N Decorated BiVO₄ Photoanodes for Solar-driven Water Splitting

GE Jian-hua^{1,2*}, ZHANG Zhi-ping¹, JIANG Dao-chuan², DU Ping-wu^{2,*}

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China;

2. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials(iChEM), University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, China)

Abstract: Photoelectrochemical water splitting by BiVO₄ photoanodes have been appealed to abundant of attentions recently. In this work, Ni₃N was firstly served as a cocatalyst to improve BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. Characterization results demonstrate that Ni₃N nanoparticles were successfully deposited on surface of the BiVO₄ photoanodes, the efficient suppression of surface recombination was also confirmed by the photoelectrochemical measurements in Na₂SO₃ solution. Furthermore, a photocurrent density of BiVO₄ photoanodes could achieve ~3.23 mA/cm² under 1.23 V versus RHE through loading Ni₃N nanoparticles. In addition, the maximum ABPE value of the Ni₃N/BiVO₄ photoanodes was ~0.88% at 0.7 V versus RHE, indicating good stability in solar-driven water splitting.

Key words: photoelectrocatalysis; BiVO₄; photoanodes; Ni₃N; cocatalyst