[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201509074

www.whxb.pku.edu.cn

表面钒修饰对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料光电化学性能的增强作用

姚利珍 孔德生* 杜玖瑶 王 泽 张经纬 王 娜 李文娟 冯媛媛

(曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165)

摘要: 对半导体材料进行表面化学修饰或改性, 是提高其光催化活性、有效利用光能的一种重要措施. 本文结合水热化学法、化学池沉积和后续热处理等, 分别制备了未修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和钒修饰的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料. 利用X射线粉末衍射(XRD)谱和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)技术分析表征了材料的晶相结构、化学组成和光谱吸收等固体物理化学性能; 利用光电流测量和电化学交流阻抗谱(EIS)实验技术, 并基于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (pH 13.6)中的光电化学水分解反应, 研究了钒修饰对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料光电化学性能的增强作用. 结果表明, 与未修饰的 Fe_2O_3 材料相比, 钒修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品出现 FeVO_4 的XRD特征峰, 但临界光吸收波长未发生红移; 钒修饰使 Fe_2O_3 材料的光电流增大4–5倍、光生载流子在电极表面的复合几率降低了3/4–4/5、电极表面电荷传递速率(表观一级速率常数)明显提高. 结合 Fe_2O_3 /溶液界面半导体能带模型和有关研究结果, 分析了研究体系的界面电荷动力学传输过程以及钒修饰使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料光电化学性能增强的原因.

关键词: 水分解; 光生电荷传输; 表面复合; 光电流; 交流阻抗谱

中图分类号: O649

Enhancement of the Photoelectrochemical Activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Materials by Surface Modification with Vanadium

YAO Li-Zhen KONG De-Sheng* DU Jiu-Yao WANG Ze ZHANG Jing-Wei
WANG Na LI Wen-Juan FENG Yuan-Yuan

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: Surface modification of semiconductor materials is an effective way to improve their photocatalysis and photo-conversion activities. Bare and V-modified $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoelectrode materials were prepared using hydrothermal, chemical bath deposition and heat treatment approaches. Their physicochemical and photoelectrochemical (PEC) properties were then investigated with X-ray diffractometry (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), voltammetry, and electrochemical AC impedance spectroscopy (EIS) techniques. The existence of FeVO_4 was indicated by its characteristic X-ray diffractometry patterns, while no significant red shifts in the photoabsorption edge were detected in UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy spectra. With V-modified and bare Fe_2O_3 serving as a photoanode, photoelectrochemical measurements were carried out for water splitting in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (pH 13.6). The enhancement of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoelectrochemical activities through V-modification was indicated by significantly increased photocurrents and decreased photocharge-recombination probability. By measuring electrochemical AC impedance spectroscopy spectra, pseudo-first-order rate constants for the charge transfer at the illuminated electrode/solution interface were estimated. The rate constant for V-modification of the Fe_2O_3

Received: July 10, 2015; Revised: September 4, 2015; Published on Web: September 7, 2015.

*Corresponding author. Email: kongdsen@eyou.com; Tel: +86-537-4453069.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (ZR2010EM026) and National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates, China (201410446044).

山东省自然科学基金(ZR2010EM026)和国家级大学生创新创业训练计划项目(201410446044)资助

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

electrode was higher than that of the bare Fe_2O_3 electrode. Improved interfacial charge transfer kinetics through V-modification is responsible for the enhanced photoelectrochemical activities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The interfacial photocharge transfer and recombination processes and their properties are discussed with a semiconductor energy band model constructed for the electrode system.

Key Words: Water splitting; Interfacial charge transfer; Surface recombination; Photocurrent; AC impedance spectroscopy

1 引言

氢气具有高储能无污染的特点,被认为是传统化石能源的最佳替代品.利用太阳能实现大规模光电化学(PEC)分解水制氢(将太阳能转化为化学能),是国内外化学与材料研究者共同努力的一个目标.^{1,2} 半导体光电极是PEC分解水制氢系统中的核心构件.金属氧化物半导体材料(如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO_2 、 SrTiO_4 、 BiVO_4 等)具有稳定性高、价格低廉、绿色环保、易于制备等特点,是目前光电化学研究中备受关注的光电极基本材料.³⁻⁵

与其它常用的 n 型半导体氧化物材料相比, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较适宜的禁带宽度($E_g = 2\text{--}2.2\text{ eV}$),可吸收波长小于550–600 nm的太阳光(光子吸收近40%),AM 1.5光照条件下的理论光电转化效率可达12.9%,被视为最具实际应用前景的光电极材料之一.³⁻⁶ 但由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 自身具有较低电子迁移率($10^{-2}\text{--}10^{-1}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、较短的空穴扩散长度(2–4 nm)、较慢的表面析氧速率等不足,致使光生载流子本体复合及表面复合严重,实际光电转化效率远低于理论值,严重制约着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为光电极材料的实际应用.

为提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的PEC活性,近几年来人们在以下三个方面开展了大量研究工作:一是制备纳米结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料,如纳米管、纳米棒、纳米颗粒等 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料;^{1,7-9} 二是利用其它元素对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行本体掺杂,常见的掺杂离子(或原子)主要有 Nb^{5+} 、 V^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ir^{3+} 、C、Si、S、N、P、F等;^{1,9-14} 三是利用其它元素或半导体材料对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行表面修饰,已报道的表面修饰材料包括Ag、Pt、C、氧化钴(CoO_x)、氧化铱(IrO_x)、磷酸盐等.¹⁵⁻²¹ 有关研究表明,对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行本体掺杂和表面修饰是增强 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极PEC活性的两种有效途径,但二者的作用机制不同.在本体掺杂过程中,局外离子或原子将作为替位或填隙离子嵌入 Fe_2O_3 晶格,从而使掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的本体电子性能或光吸收性能得到改善,如(i)提高了掺杂 Fe_2O_3 材料的本体电荷密度及电导率,使光生载流子本体复合

受到抑制;^{5,22,23} (ii) 禁带宽度减小,增强了材料的可见光吸收活性.^{13,24} 而表面修饰则对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的表面物理化学性能产生影响,不同表面修饰材料对增强 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极PEC活性的可能原因主要有以下几个方面: (i) 电极的光谱吸收临界波长发生红移,进一步增强了可见光吸收活性;¹⁵ (ii) 存在表面等离子体共振(SPR)增强效应,促进了可见光吸收;^{25,26} (iii) 促进了光生电子-空穴对的分离,表面复合过程受到抑制;^{20,21} (iv) 催化了光电极表面的水氧化反应,提高了表面/界面电荷传递速率等.^{2,19}

由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较好的可见光吸收性能,该氧化物半导体材料不仅可用于太阳能分解水制氢(如上所述),而且可用于光催化降解环境有机污染物,^{8,12,27} 或作为光吸收层用于对宽带隙半导体材料(如 TiO_2)进行表面修饰.²⁸⁻³⁰ 因此,研究高活性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料的制备与性能,将非常有助于促进 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在太阳能利用领域中的实际应用.同时,虽然有人研究过钒离子对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料的本体掺杂作用以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeVO}_4$ 二元体系的光催化或化学催化作用,³¹⁻³⁵ 但到目前为止,文献中尚未见有关钒对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面修饰作用的光电化学研究报道.近期我们对 TiO_2 纳米管、 Fe_2O_3 颗粒、棒状 $\text{Ca}_3\text{Bi}_2\text{O}_{15}$ 等半导体材料的制备、光电化学分解水制氢、光催化降解无机污染物、有关反应机理等方面,开展了部分研究工作,³⁶⁻⁴² 本文中我们利用水热化学法分别制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和钒修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料,并基于PEC水分解反应体系研究了钒修饰对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电化学活性的增强作用及原因.

2 实验部分

2.1 钒修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电极材料的制备

首先利用溶胶-凝胶法制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,将10 mL FeCl_3 饱和溶液在搅拌条件下滴加至沸腾的40 mL蒸馏水中,保持沸腾一定时间以使过多的水份蒸发,在半透膜中渗析-纯化,得到棕红色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶;然后采用刮涂法将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体均匀地涂覆在钛片

表面上, 控制膜厚100 μm 、面积1 cm^2 , 并在马弗炉中于550 $^{\circ}\text{C}$ 和大气条件下热处理1.5 h, 制得 α -Fe₂O₃光电极, 本文标记为“Fe₂O₃”材料。

将制得的Fe₂O₃电极分别放入25或90 $^{\circ}\text{C}$ 的0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ VOSO₄溶液中浸渍1 h, 然后在马弗炉中于550 $^{\circ}\text{C}$ 和大气条件下热处理1.5 h, 得到钒修饰Fe₂O₃电极, 本文分别标记为“V@Fe₂O₃ 25 $^{\circ}\text{C}$ ”、“V@Fe₂O₃ 90 $^{\circ}\text{C}$ ”材料。为表征电极材料的晶相结构和光学性能, 分别在相应条件下制备了Fe₂O₃、V@Fe₂O₃ 25 $^{\circ}\text{C}$ 、V@Fe₂O₃ 90 $^{\circ}\text{C}$ 粉体材料。所用溶液均由分析级试剂和利用石英亚沸蒸馏器制得的二次蒸馏水配制。光电极钛片基底(纯度99.7%, Sigma-Aldrich)宽1 cm、长6 cm、厚度0.127 mm, 使用前进行表面打磨, 并在0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO₄ + 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF溶液中浸泡清洗30 s。

2.2 性能表征

光电化学实验装置为H形双室三电极体系。电解池带有直径3.5 cm的石英玻璃窗口, 以使入射光垂直照射光电极表面, 以所制备光电极为光阳极(电极表面Fe₂O₃或V@Fe₂O₃光活性层的面积1 cm^2)、铂片为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 电解质溶液为1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液(pH 13.6)。实验仪器包括CHI600d型电化学工作站(上海辰华仪器公司)、AM 1.5太阳光模拟器(LSXS500, Zolix卓立汉光), 入射光强度100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。光电流-电位($I_{\text{ph}}-E$)曲线测量时的电位扫描速率为5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 光电流-时间($I_{\text{ph}}-t$)曲线测量时光照开/关转换频率为0.05 Hz, 电化学交流阻抗谱(EIS)测量频率为1–10⁵ Hz(幅值10 mV)。 $I_{\text{ph}}-E$ 曲线和EIS谱分别在恒电位0.3 V (vs SCE) (即0.54 V (vs NHE(标准氢电极)))下测量。

X射线衍射(XRD)谱利用Miniflex 600型XRD粉末衍射仪测量(Rigaku Co. Ltd., Japan), Cu K α 辐射(波长0.15406 nm), 扫描速率为4 $^{\circ}(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)利用UV-3600型紫外/可见/近红外分光光度计测量(SHIMADZU Co., Japan), 积分球 + BaSO₄背底, 扫描速率为200 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。EIS、XRD和UV-Vis-DRS测量结果分别利用ZSimpWin程序、Jade软件包和Kubelka-Munk函数分析处理。^{43–45}

3 结果与讨论

3.1 晶相结构与光吸收性能

利用XRD粉末衍射技术表征了所制备Fe₂O₃、

以及分别在25和90 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备的钒修饰Fe₂O₃样品的晶相结构, 如图1所示。由图1(a)可见, 经过550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的Fe₂O₃为 α -Fe₂O₃ (hematite)晶型, 其特征衍射峰(104)、(110)、(024)、(116)等与标准卡JCPDS 33-0644 (图1(d))较好地吻合, 特征衍射峰峰形尖锐, 说明材料的结晶程度较高。 α -Fe₂O₃样品的平均晶粒度 D 可利用最强衍射峰(104)并根据Scherrer方程确定:⁴⁶

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中 λ 为X光的入射波长, β 为衍射峰的半峰宽(FWHM), θ 为衍射角。利用Jade软件所确定的(104)晶面垂直方向上的平均晶粒度约为77 nm。

钒修饰使Fe₂O₃材料的XRD谱峰数量明显增多(图1(b, c))。分析表明, 在室温25 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备钒修饰Fe₂O₃样品的XRD谱中(图1(b))出现了FeVO₄的(012)、(130)、(311)、(004)、(400)特征峰, 且与标准卡JCPDS 89-0618 (图1(d))较好地吻合, 说明所形成的FeVO₄为正交晶格结构; 而在90 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备钒修饰Fe₂O₃样品的XRD谱中(图1(c))则进一步出现了FeVO₄的(112)和(040)谱峰。含钒物种FeVO₄的存在, 证明了本文钒修饰Fe₂O₃材料制备方法的有效性; XRD结果同时表明, 在较高温度(90 $^{\circ}\text{C}$)时所制备钒修饰Fe₂O₃材料中的FeVO₄晶相结构更加完整和典型, 该结果与材料在光照条件下所表现出的不同光电化学行为或性能较好地对应。

为探究钒修饰使 α -Fe₂O₃材料光电化学活性增强的可能原因, 进一步研究了三种光电极材料的光学性能(如图2所示)。图2(a)是测量的可见光区的UV-Vis-DRS谱, 图2b是根据Kubelka-Munk函数(式(2))和Tauc方程(式(3))得到的 $[F(R)\cdot E]^2-E$ 曲线。

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

$$[F(R) \cdot hv]^n = A \cdot (hv - E_g) \quad (3)$$

式中 $F(R)$ 为Kubelka-Munk函数,^{44,45} R 为漫反射系数; h 为Planck常数; ν 为入射光频率, $h\nu$ 为光子能量(eV); A 为常数; E_g 为半导体禁带宽度; n 为能带跃迁指数, $n = 2$ 为直接跃迁, $n = 1/2$ 为间接跃迁。由图2(b)可以看出, 钒修饰并未引起Fe₂O₃材料禁带宽度的变化, 三种光电极材料的禁带宽度基本相同($E_g \approx 2.05$ eV), 且三种Fe₂O₃材料均为直接跃迁。该结果表明, 钒对 α -Fe₂O₃的表面修饰对材料本体光吸收性能的

图1 光电极材料的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the photoelectrode materials

(a) Fe_2O_3 ; (b, c) V-modified Fe_2O_3 at 25 and 90 °C; (d) JCPDS card Nos. 33-0644 and 89-0618 图2 Fe_2O_3 及钒修饰 Fe_2O_3 光电极材料的反射谱(a)与Tauc图(b)Fig.2 Reflection spectra (a) and Tauc Fe_2O_3 (b) of Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 samples

R: diffuse reflectance

影响很小, 不会引起材料临界光吸收波长的红移。

3.2 光电流响应

通过光电流测量研究了钒的表面修饰对 Fe_2O_3 材料光电化学性能的影响. 图2是利用三电极体系在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (pH 13.6)溶液中测量的

$I_{\text{ph}}-E$ 曲线. 本研究所用电解质溶液为NaOH, 不含其它电活性物种, 有关电极过程对应于水的光电化学分解:

由图2可见, 与未修饰的 Fe_2O_3 电极相比, 钒修饰

Fe_2O_3 电极的光电流明显增大, 且在90 °C下钒修饰 Fe_2O_3 样品的光电化学活性高于在室温25 °C下钒修饰的 Fe_2O_3 样品. 另外, 三种电极在无光照条件下的暗电流很小, 在 $E < 0.5 \text{ V}$ (vs SCE)电位范围内的暗电流密度为 10^{-7} – $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 故可将光照条件下的电流值视为光电流(I_{ph}).

图3为恒电位0.3 V (vs NHE)下的暂态 $I_{\text{ph}}-t$ 转换曲线. 由图3可见, 在光照瞬间光电流密度急剧上升并达到峰值 $I_{\text{ph}}(\text{max})$ (见图中标注), 然后逐渐降低达到稳态. 经过3次光照开/关循环后, 光电流密度相应逐渐趋于稳定, 三种电极材料在140 s时的峰值光电流密度 $I_{\text{ph}}(\text{max})$ 和160 s时的暂态光电流密度 $I_{\text{ph}}(\text{ss})$ 见表1. 由表1可见, 与未修饰的 Fe_2O_3 电极相比, 在室温(25 °C)的含钒溶液中所制备的钒修饰 Fe_2O_3 电极V@ Fe_2O_3 25 °C的 $I_{\text{ph}}(\text{ss}) = 0.096 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约为未修饰 Fe_2O_3 的3倍; 在90 °C的含钒溶液中所制备的V@ Fe_2O_3 90 °C电极的 $I_{\text{ph}}(\text{ss}) = 0.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约为未修饰 Fe_2O_3 的4倍. 这表明, 钒修饰使 Fe_2O_3 材料的光电化学活性显著增强, 且在较高温度下(90 °C)所制备钒修饰 Fe_2O_3 材料的光电化学活性更高, 该结果与 $I_{\text{ph}}-E$ 曲线测量结果(图2)相吻合.

图3 Fe_2O_3 及钒修饰 Fe_2O_3 光电极的光电流密度-电位曲线

Fig.3 $I_{\text{ph}}-E$ curves of Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 photoelectrodes

1 mol·L⁻¹ NaOH (pH 13.6) aqueous solution; scan rate $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; AM 1.5 (100 mW·cm⁻²) incident light

光照开始后光电流密度由 $I_{\text{ph}}(\text{max})$ 快速衰减为 $I_{\text{ph}}(\text{ss})$ (图3), 其原因主要是由于光生电子-空穴对在“光电极/溶液”界面发生的表面复合过程所致.^{36,47,48} 因此, 钒修饰对光电极 $I_{\text{ph}}-t$ 曲线(图4)暂态转换行为的影响, 反映了钒修饰对光生载流子在 Fe_2O_3 电极表面复合过程的影响, 并可用表观表面复合几率 (SPR)表征之:³⁶

$$\text{SPR} = \frac{I_{\text{ph}}(\text{max}) - I_{\text{ph}}(\text{ss})}{I_{\text{ph}}(\text{max})} \quad (5)$$

根据式(5)和表1中的 $I_{\text{ph}}(\text{ss})$ 及 $I_{\text{ph}}(\text{max})$ 数据所确定的三种电极材料的表观复合几率列于表1中. 可以看出, Fe_2O_3 材料表面经过钒修饰后, 表观SPR仅为未修饰 Fe_2O_3 材料的1/4–1/5, 光生载流子的表面复合过程受到明显的抑制. 由于光生导带(CB)电子与价带(VB)空穴之间的表面复合是对已吸收光子的直接损耗, 因此该结果表明, 与未修饰的 Fe_2O_3 电极相比, 钒修饰 Fe_2O_3 电极对所吸收光子的有效利用率(即光电转化效率)提高了约75%–80%. 为进一步探究钒修饰对 Fe_2O_3 材料光电化学性能的增强作用(以及对光生载流子表面复合过程的抑制作用)的原因, 本文

图4 Fe_2O_3 及钒修饰 Fe_2O_3 光电极的暂态光电流密度响应

Fig.4 Transient photocurrent density responses of Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 photoelectrodes

1 mol·L⁻¹ NaOH (pH 13.6) aqueous solution; open-circuit $E = 0.3 \text{ V}$ (vs SCE); AM 1.5 (100 mW·cm⁻²) incident light

表1 Fe_2O_3 与钒修饰 Fe_2O_3 光电极的峰值光电流密度($I_{\text{ph}}(\text{max})$), 暂态光电流密度($I_{\text{ph}}(\text{ss})$)及载流子表面复合几率

Table 1 Values of peak photocurrent densities ($I_{\text{ph}}(\text{max})$) and transient photocurrent densities ($I_{\text{ph}}(\text{ss})$), and apparent surface-recombination probability of charge-carriers for Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 photoelectrodes

Material	$I_{\text{ph}}(\text{ss})/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_{\text{ph}}(\text{max})/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	SPR [†] /%
Fe_2O_3	2.77×10^{-5}	4.09×10^{-5}	32.3
V@ Fe_2O_3 25 °C	9.63×10^{-5}	1.05×10^{-4}	8.29
V@ Fe_2O_3 90 °C	1.40×10^{-4}	1.51×10^{-4}	7.28

[†] estimated according to Eq.(5); SPR: surface recombination probability

利用交流阻抗技术研究了光照条件下电极/溶液界面的电荷传输动力学性能。

3.3 交流阻抗谱测量

交流阻抗技术是研究各种电极/溶液界面电荷传输动力学性能的重要手段.^{39,49} 图5为 Fe_2O_3 、 $\text{V@Fe}_2\text{O}_3$ 25 °C、 $\text{V@Fe}_2\text{O}_3$ 90 °C三种光电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中、光照条件下测量的EIS谱. 由图5可见, 三种光电极材料的界面阻抗响应均表现为2个时间常数, 这与文献报道结果^{11,50,51}类似. 结合文献中有关金属氧化物半导体材料(特别是 TiO_2 和 Fe_2O_3)表面PEC析氧反应机理的阻抗研究,^{18,36,37,38,50,52} 高频时间常数可归因于光生空穴在“光电极/溶液”界面的Faraday电荷传输过程, 低频时间常数可归因于阳极析氧过程中电极表面所形成的中间含氧物种(如羟基自由基 $-\text{OH}^*$ 或过氧化物 $-\text{O}-\text{O}-$)的吸/脱附过程. 图5同时给出了相应的等效电路, 其CDC描述码为 $R_s(C_{dl}(R_{ct}(R_aQ)))$, 其中 R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为电极/溶液界面Helmholtz双层电容, R_{ct} 为界面电荷传输电阻, R_a 是与中间物种吸脱附过程有关的等效电阻, Q 为常相位角元件(CPE), CPE的阻抗为 $Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} \cdot (j\omega)^{-n}$,^{27,49} 其中 Y_0 和 n 分别是与频率无关的CPE参数.

图6为利用等效电路模型(图5)得到的拟合频谱与测量频谱的Bode图, 可见二者基本吻合, 说明所使用的等效电路模型能较好地描述电极表面的光电化学过程, 计算确定的有关等效电路元件参数见

图5 Fe_2O_3 及钒修饰 Fe_2O_3 光电极的EIS图

Fig.5 EIS Nyquist plots of Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 photoelectrodes

Solution: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (pH 13.6); potential: $E = 0.3 \text{ V}$ (vs SCE); incident light: AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Inset is the proposed equivalent electrical circuit. R_s : solution resistance, C_{dl} : electric double-layer capacitor, R_{ct} : charge-transfer resistance, R_a : adsorption resistance, CPE: constant phase element

图6 测量与计算的 Fe_2O_3 和钒修饰 Fe_2O_3 光电极的Bode频谱图

Fig.6 Measured and calculated Bode plots of Fe_2O_3 and V-modified Fe_2O_3 photoelectrodes

表2. 由表2可见, 钒修饰 Fe_2O_3 电极的 R_{ct} 和 R_a 值均明显小于未修饰 Fe_2O_3 电极的 R_{ct} 和 R_a 值, 反映出钒修饰对界面电荷传输过程和光生中间物种吸脱附过程的改善作用. 电极/溶液界面Faraday电荷传输过程动力学是决定电极光电流及其大小的内在因素, 该过程的表现准一级速率常数 k 可由下式确定:

$$k = \frac{1}{C_{dl}R_{ct}} \quad (6)$$

根据式(6)及 $C_{dl}R_{ct}$ 数据, 三种光电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (pH 13.6)溶液中的界面电荷传输过程的准一级速率常数分别为 $k(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1302.9 \text{ s}^{-1}$ 、 $k(\text{V@Fe}_2\text{O}_3, 25 \text{ °C}) = 1467.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $k(\text{V@Fe}_2\text{O}_3, 90 \text{ °C}) = 2966.2 \text{ s}^{-1}$ (表2). 该结果与分别利用三种电极所测量到的光电

表2 光电极材料的EIS 等效电路元件参数

Table 2 Parameters of EIS equivalent electrical elements for the photoelectrode materials

Material	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$10^6 C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{s}^{-1} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	n	$R^b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$k^\dagger/\text{s}^{-1}$
Fe ₂ O ₃	1.49	2.50	307.0	2.422×10^{-5}	0.707	13180	1302.9
V@Fe ₂ O ₃ 25°C	1.53	3.32	205.3	7.943×10^{-5}	0.630	6799	1467.1
V@Fe ₂ O ₃ 90°C	1.29	3.75	89.9	1.474×10^{-4}	0.520	3784	2966.2

[†] estimated according to Eq.(6); k : pseudo-first-order rate constant

流大小(图3、图4)较好地吻合。因此, 钒修饰对Fe₂O₃材料光电化学活性的增强作用, 可归因于钒修饰对“光电极/溶液”界面处光生电荷界面传输动力学过程及性能的改善。同时, 在较高温度(90 °C)下所制备的钒修饰Fe₂O₃电极界面电荷传输速率高于在较低温度(25°C)下所制备的钒修饰Fe₂O₃电极, 其原因可能是较高的温度更有利于钒离子物种与Fe₂O₃表面发生物理化学相互作用, 从而使材料表面修饰的FeVO₄晶相结构更为完整(图1(c)), 对阳极析氧反应的光电催化活性更高。

界面电荷传递速率常数数值的大小与光照条件、电极材料、施加电位、测量方法及理论模型等因素有关。^{11,38,50} 最近, Bertoluzzi和Bisquert⁵² 针对“半导体/溶液”界面的PEC水分解反应, 提出了一个一般化的EIS动力学物理模型, 不同情况下半导体光电极表面电荷传输过程的一级速率常数(k_s)的典型值为 10^1 – 10^3 s⁻¹数量级(参见文献⁵²中的图3和图5)。Peter与其合作者^{20,50} 分别利用EIS和强度调制光电流谱(IMPS)技术, 研究了Fe₂O₃和钒修饰Fe₂O₃光阳极表面析氧动力学(入射光波长 $\lambda = 455$ nm, 1 mol·L⁻¹ NaOH溶液中), 所确定的电荷传输过程的一级速率常数(k_t)的数值为 10^0 – 10^2 s⁻¹。这些结果与本文所确定的一级速率常数(k)的数值相近(虽然不同作者所使用的理论模型不同)。

3.4 “光电极/溶液”界面能级模型

图7是结合有关研究结果构建的“光电极/1 mol·L⁻¹ NaOH溶液”界面研究体系的能级模型, 电位标度以标准氢电极(NHE)为基准($E(\text{vs SCE}) = +0.24$ V (vs NHE)). 在1 mol·L⁻¹ NaOH (pH 13.6)溶液中, Fe₂O₃半导体材料的导带(CB)底电位 E_{CB} 约为-0.5 V (vs NHE),² $E_g = 2.05$ eV (图2(b)), 故其价带(VB)顶电位 E_{VB} 为+1.55 V (vs NHE), Fe₂O₃在平带条件下的能带结构如图7(a)所示。另外, 由图3可以看出, 在光照条件下, 钒修饰Fe₂O₃电极与未修饰Fe₂O₃电极的光电流起始电位基本相同($E_{on} = (-0.18 \pm 0.02)$ V (vs SCE)), 故可认为钒修饰对电极平带电位

图7 研究体系的能带模型及“光电极/溶液”界面电荷传输过程示意图

Fig.7 Schematic depiction of band energy level and interfacial charge transfer for the “photoelectrode/solution” interface under investigation

The potential scale is normal hydrogen electrode (NHE), and that the surface-state-mediated charge recombination (process ①) and the charge transfer for O₂ evolution (process ②) compete with each other for capturing photoholes (h^+).

的影响很小(可以忽略)。“光电极/溶液”界面在光照及阳极极化条件下的能带结构如图7(b)所示。此时Fe₂O₃能带发生弯曲, 光生载流子在“电极/溶液”界面(或界面区)发生两个过程(图7(b))。一方面, 光生导带电子在空间电荷区表面电场作用下流向半导体内部, 并通过外电路流向Pt阴极发生析氢反应; 光生价带空穴则穿过“光电极/溶液”界面向溶液一侧转移, 在光电极表面引起阳极析氧反应(即过程②, 图7(b)):

另一方面, 一部分空穴将陷入能级位于禁带中的表面态,^{11,36,51} 并通过表面态与导带电子发生表面复合(即过程①, 图7(b)):

过程①与过程②相互竞争, 共同捕获价带空穴。^{20,36} 光生空穴向溶液一侧的传递速率越快, 则表面复合几率越小, 通过外电路检测到的光电流响应越大。因此可以认为, 由于钒对Fe₂O₃的表面修饰改

善了电极/溶液界面电荷传输性能, 钒修饰电极“V@Fe₂O₃ 90 °C”的准一级速率常数是Fe₂O₃电极准一级速率常数的2.28倍(表2), 从而使光生电荷在电极表面的复合几率SPR显著降低(表1), 电极的光电流密度明显增大(图3、图4), 这是钒修饰使Fe₂O₃材料光电化学活性增强的原因.

另外值得注意的是, 矾酸盐(包括FeVO₄)是一类新型的 n 型半导体光催化剂, FeVO₄禁带宽度 E_g 为2–2.2 eV (与Fe₂O₃相近),^{53–55} 具有可见光活性. 近期研究表明, FeVO₄或FeVO₄-Fe₂O₃二元体系不仅在光照下可用于环境有机污染物的氧化降解,^{33,55–57} 而且在无光照条件下对有机物(如亚甲基蓝、苯、甲苯、醇类分子等)的化学氧化反应具有显著的催化(FeVO₄)与协同催化(FeVO₄-Fe₂O₃)作用.^{31,34,58–60} 这些结果与本文所观察到的钒修饰对Fe₂O₃表面水的PEC氧化分解反应的促进作用具有一定的相似性和一致性.

4 结 论

利用XRD、UV-Vis-DRS、光电流测量和交流阻抗实验技术, 研究了钒修饰对 α -Fe₂O₃光电极材料光电化学性能的增强作用及原因. 基于本文实验结果得到以下结论:

(1) 结合水热化学、室温(25 °C)和90 °C VOSO₄溶液化学池沉积(25和90 °C VOSO₄溶液中)和后续550 °C热处理等方法, 分别制备了未修饰Fe₂O₃和2种钒修饰Fe₂O₃光电极材料; XRD和UV-Vis-DRS结果表明, 钒修饰 α -Fe₂O₃样品表面存在正交结构的FeVO₄晶相, 但钒修饰对材料的可见光吸收性能无明显影响;

(2) 在1 mol·L⁻¹ NaOH (pH 13.6)中进行的光电化学测量表明, 钒修饰Fe₂O₃电极材料的光电流显著高于未修饰的Fe₂O₃材料, 且在90 °C VOSO₄溶液中制备的钒修饰Fe₂O₃电极的光电化学活性高于在室温25 °C VOSO₄溶液中制备的钒修饰Fe₂O₃电极; 经过钒修饰后, 光生载流子在“电极/溶液”界面处的电荷复合几率显著降低(约为未修饰Fe₂O₃电极的1/4–1/5);

(3) 利用交流阻抗谱测量研究了“光电极/溶液”界面处的Faraday电荷传输性能, 结果表明, 表面钒修饰对 α -Fe₂O₃材料光电化学性能的增强作用以及对光生电荷表面复合过程的抑制作用, 可归因于钒修饰对“光电极/溶液”界面电荷传输性能的改善与

增强作用, 钒修饰电极“V@Fe₂O₃ 90 °C”和未修饰Fe₂O₃电极的界面电荷传输准一级速率常数分别为 $k(\text{V@Fe}_2\text{O}_3, 90\text{ }^\circ\text{C}) = 2966.2\text{ s}^{-1}$ 、 $k(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1302.9\text{ s}^{-1}$; 结合Fe₂O₃/溶液界面能带模型, 分析了Faraday电荷传输与表面复合过程对研究体系光电化学相应的影响.

References

- (1) Yang, X.; Liu, R.; He, Y.; Thorne, J.; Zheng, Z.; Wang, D. *Nano Res.* **2015**, *8*, 56. doi: 10.1007/s12274-014-0645-2
- (2) van de Krol, R.; Grätzel, M. Introduction, Principles of Photoelectrochemical Cells. In *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; van de Krol, R., Grätzel, M. Eds.; Springer Science + Business Media: New York, 2012; pp 3–67.
- (3) Valdés, A.; Brillet, J.; Grätzel, M.; Gudmundsdóttir, H.; Hansen, H. A.; Jónsson, H.; Klüpfel, P.; Kroes, G. J.; Le Formal, F.; Man, I. C.; Martins, R. S.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Sivula, K.; Vojvodic, A.; Zäch, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 49. doi: 10.1039/C1CP23212F
- (4) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503. doi: 10.1021/cr1001645
- (5) Zhou, W.; Xie Q.; Lian, S. *Prog. Chem.* **2013**, *25*, 1989. [周文理, 谢青季, 廉世勋. 化学进展, **2013**, *25*, 1989.]
- (6) Diab, M.; Mokari, T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2304.
- (7) Rangaraju, R. R.; Raja, K. S.; Panday, A.; Misra, M. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 785. doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.012
- (8) Pradhan, G. K.; Padhi, D. K.; Parida, K. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9101. doi: 10.1021/am402487h
- (9) Lee, C. Y.; Wang, L.; Kado, Y.; Kirchgeorg, R.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 308. doi: 10.1016/j.elecom.2013.07.024
- (10) Wang, L.; Lee, C. Y.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2013**, *30*, 21. doi: 10.1016/j.elecom.2013.01.013
- (11) Shangguan, P. P.; Tong, S. P.; Li, H. L.; Leng, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1954. [上官鹏鹏, 童少平, 李海丽, 冷文华. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1954.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306261
- (12) Jin, H.; Wang, J.; Ji, Y.; Chen, M. M.; Zhang, Y.; Wang, C.; Cong, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2015**, *31*, 955. [金环, 王娟, 姬云, 陈媚媚, 张轶, 王齐, 丛燕青. 物理化学学报, **2015**, *31*, 955.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201503112
- (13) Kumar, P.; Sharma, P.; Shrivastav, R.; Dass, S.; Satsangi, V. R. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 2777. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.107
- (14) Zhang, X.; Li, H.; Wang, S.; Fan, F. R. F.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16842. doi: 10.1021/jp500395a
- (15) Shaban, Y. A.; Khan, S. U. M. *Sci. Adv. Mater.* **2012**, *4*, 356. doi: 10.1166/sam.2012.1292
- (16) Barroso, M.; Mesa, C. A.; Pendlebury, S. R.; Cowan, A. J.;

- Hisatomi, T.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *PNAS* **2012**, *109*, 15640. doi: 10.1073/pnas.1118326109
- (17) Barroso, M.; Cowan, A. J.; Pendlebury, S. R.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14868. doi: 10.1021/ja205325v
- (18) Klahr, B.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Hamann, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16693. doi: 10.1021/ja306427f
- (19) Shen, S.; Zhou, J.; Dong, C. L.; Hu, Y.; Tseng, E. N.; Guo, P.; Guo, L.; Mao, S. S. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6627. doi: 10.1038/srep06627
- (20) Peter, L. M.; Wijayantha, K. G. U.; Tahir, A. A. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 309. doi: 10.1039/C1FD00079A
- (21) Sun, W.; Meng, Q.; Jing, L.; Liu, D.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1358. doi: 10.1021/jp309599d
- (22) Augustynski, J.; Alexander, B. D.; Solarska, R. *Top. Curr. Chem.* **2011**, *303*, 1. doi: 10.1007/978-3-642-22294-8
- (23) Varshney, D.; Yogi, A. *J. Mol. Struct.* **2011**, *995*, 157. doi: 10.1016/j.molstruc.2011.04.011
- (24) Martis, V.; Oldman, R.; Anderson, R.; Fowles, M.; Hyde, T.; Smith, R.; Nikitenko, S.; Bras, W.; Sankar, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 168. doi: 10.1039/C2CP43307A
- (25) Sun, L.; Wu, W.; Yang, S.; Zhou, J.; Hong, M.; Xiao, X.; Ren, F.; Jiang, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1113. doi: 10.1021/am404700h
- (26) Zhou, W.; Li, T.; Wang, J.; Qu, Y.; Pan, K.; Xie, Y.; Tian, G.; Wang, L.; Ren, Z.; Jiang, B.; Fu, H. *Nano Res.* **2014**, *7*, 731. doi: 10.1007/s12274-014-0434-y
- (27) Jana, S.; Mondal, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 15832. doi: 10.1021/am5030879
- (28) Huang, Y. C.; Zhao, Z. F.; Li, S. X.; D, J.; Zheng, H. J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2015**, *31*, 133. [黄益操, 赵浙菲, 李世雄, 邸婧, 郑华均. 无机化学学报, **2015**, *31*, 133.]
- (29) Xu, Z.; Huang, C.; Wang, L.; Pan, X.; Qin, L.; Guo, X.; Zhang, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4593. doi: 10.1021/acs.iecr.5b00335
- (30) Mohapatra, S. K.; Banerjee, S.; Misra, M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 315601. doi: 10.1088/0957-4484/19/31/315601
- (31) Oliveira, H. S.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, M. C.; Ardisson, J. D.; Souza, P. P.; Patricio, P. O.; Moura, F. C. C. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3051. doi: 10.1039/C4NJ02063D
- (32) Hwang, H. K.; Seo, J. W.; Seo, W. S.; Lim, Y. S.; Park, K. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 241. doi: 10.1002/er.v38.2
- (33) Wang, M.; Wang, L. A.; Zhou, L. N.; Zhang, W. J. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2009**, *37*, 203. [王敏, 王里奥, 周丽娜, 张文杰. 硅酸盐学报, **2009**, *37*, 203.]
- (34) Zhang, G. Q.; Zhang, X.; Lin, T.; Gong, T.; Qi, M. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 145. doi: 10.1016/j.ccllet.2011.10.015
- (35) Zhang, G. Q.; Zhang, X.; Qi, M.; Lin, T.; Gong, T. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 870. [张贵泉, 张昕, 祁敏, 林涛, 龚婷. 催化学报, **2012**, *33*, 870.]
- (36) Kong, D. S.; Wei, Y. J.; Li, X. X.; Zhang, Y.; Feng, Y. Y.; Li, W. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H144.
- (37) Kong, D. S.; Zhang, X. D.; Wang, J.; Wang, C.; Zhao, X.; Feng, Y. Y.; Li, W. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 69. doi: 10.1007/s10008-012-1854-9
- (38) Zhang, J. W.; Kong, D. S.; Zhang, H.; Du, D. D.; Wang, N.; Feng, Y. Y.; Li, W. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, accepted. doi: 10.1007/s10008-015-2948-y
- (39) Kong, D. S. *Langmuir* **2010**, *26*, 4880. doi: 10.1021/la9036869
- (40) Li, W. J.; Du, D. D.; Yan, T. J.; Kong, D. S.; You, J. M.; Li, D. *Z. J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *444*, 42. doi: 10.1016/j.jcis.2014.12.052
- (41) Du, D. D.; Li, W. J.; Chen, S. S.; Yan, T. J.; You, J. M.; Kong, D. S. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3129.
- (42) Li, W. J.; Kong, D. S.; Cui, X. L.; Du, D. D.; Yan, T. J.; You, J. M. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *51*, 69. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.12.007
- (43) ZSimpWim Echem Software, Version 3.20d, 2004; Jade 5.0 (MDI) software package, 2004.
- (44) Barron, V.; Torrent, J. *J. Soil Sci.* **1986**, *37*, 499. doi: 10.1111/ejs.1986.37.issue-4
- (45) Li, W.; Li, D.; Chen, Z.; Huang, H.; Sun, M.; He, Y.; Fu, X. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14943. doi: 10.1021/jp8049075
- (46) Boudjemaa, A.; Boumaza, S.; Trari, M.; Bouarab, R.; Bouguelia, A. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 4268. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.044
- (47) de Tacconi, N. R.; Boyles, C. A.; Rajeshwar, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 5665. doi: 10.1021/la000037x
- (48) Radecka, M.; Wierzbicka, M.; Komornicki, S.; Rekas, M. *Phys. B* **2004**, *348*, 160. doi: 10.1016/j.physb.2003.11.086
- (49) Bonanos, N.; Steele, B. C. H.; Butler, E. P.; MacDonald, J. R.; Johnson, W. B.; Worrell, W. L.; MacDonald, D. D.; McKubre, M. C. H.; Barsoukov, E.; Conway, B. E.; Wagner, N. Applications of Impedance Spectroscopy. In *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed.; Barsoukov, E., MacDonald, J. R. Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2005; pp 205–537.
- (50) Wijayantha, K. G. U.; Saremi-Yarahmadi, S.; Peter, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5264. doi: 10.1039/c0cp02408b
- (51) Klahr, B.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Hamann, T.; Bisquert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4294. doi: 10.1021/ja210755h
- (52) Bertoluzzi, L.; Bisquert, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2517. doi: 10.1021/jz3010909
- (53) Rao, N. S.; Palanna, O. G. *Bull. Mater. Sci.* **1995**, *18*, 229. doi: 10.1007/BF02749660
- (54) Li, A. T.; Cao, L. Y.; Huang, J. F.; Huang, Y. C.; Wu, J. P. *J. Synth. Cryst.* **2012**, *41*, 1227. [李阿婷, 曹丽云, 黄剑锋, 黄毅成, 吴建鹏. 人工晶体学报, **2012**, *41*, 1227.]
- (55) Wang, M.; Luan, H. Y.; Yu, P.; Che, Y. S.; Niu, C.; Dong, D. *Chin. J. Nonferrous Metals* **2013**, *23*, 2243. [王敏, 栾海燕,

- 余萍, 车寅生, 牛超, 董多. 中国有色金属学报, **2013**, 23, 2243.] doi: 10.1016/S1003-6326(13)62724-7
- (56) Rao, Z.; Gu, Y.; Huang, C. Y.; He, Y.; Huang, Y. P.; Zhang, A. Q. *Environ. Chem.* **2013**, 32, 564. [饶志, 顾彦, 黄春迎, 何燕, 黄应平, 张爱清. 环境化学, **2013**, 32, 564.].
- (57) Liu, Y.; Dai, C. H.; Ma, J. F.; Song, Z. W.; Sun, Y.; Fang, J. R.; Zgao, J. G.; Sun, X.; Gao, C.; Liu, Z. S. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 1220. [刘晔, 戴长虹, 马峻峰, 宋祖伟, 孙勇, 房晶瑞, 赵金刚, 孙霞, 高敞, 刘振森. 硅酸盐通报, **2008**, 28, 1220.]
- (58) Liang, X.; Zhu, S.; Zhong, Y.; Zhu, J.; Yuan, P.; He, H.; Zhang, J. *Appl. Catal. B* **2010**, 97, 151. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.035
- (59) Kaneti, Y. V.; Zhang, Z.; Yue, J.; Jiang, X.; Yu, A. J. *Nanopart. Res.* **2013**, 15, 1948. doi: 10.1007/s11051-013-1948-z
- (60) Kim, K.; Kim, I. H.; Yoon, K. Y.; Lee, J.; Jang, J. H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 7706. doi: 10.1039/C5TA00027K

欢迎订阅《大学化学》

经北京市新闻出版广电局批复(京新广函[2015]200号), 自2016年1月起:《大学化学》(CN11-1815/O6)由双月刊变更为月刊。

《大学化学》是由教育部主管、北京大学和中国化学会共同主办的化学教育类刊物。主要介绍化学科学的新进展, 开展与教学有关的重大课题的研讨, 交流教学改革经验, 报道化学及其相关学科的新知识、新动向, 促进教师知识更新, 扩大学生知识面, 为提高教学水平服务。主要栏目有: 今日化学、教学研究与改革、知识介绍、化学实验、师生笔谈、自学之友、大学化学先修课程、竞赛园地、国外化学教育、化学史、书评以及专题讨论等。

2016年每本定价12.00元, 全年出版12期, 共144.00元。

全国各地邮局均可订阅, 邮发代号: 82-314。为方便读者订阅, 本刊编辑部全年办理邮购业务。

邮购地址: 北京大学化学学院《大学化学》编辑部

邮编: 100871

电话: 010-62751721

Email: dxhx@pku.edu.cn

网址: <http://www.dxhx.pku.edu.cn>

《大学化学》编辑部