

DOI: 10.13208/j.electrochem.160412

Artical ID:1006-3471(2017)01-0021-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 21-27

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Sn 掺杂对氧空位型 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒 光解水性能的影响

王祖华¹, 钮东方¹, 李辉成¹, 杜荣斌², 徐 衡², 张新胜^{1*}

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;

2. 石油化工新材料协同创新中心, 安徽 安庆 246011)

摘要: 在退火前未抽真空条件下, 采用滴涂法在常压氮气氛围中退火制备了含氧空位的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒. 通过在空气和氮气氛围中退火和向前驱体溶液直接加入 SnCl₄ 制备的 α -Fe₂O₃ 的方法研究了 Sn 掺杂对氧空位型的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒光催化性能的影响. 结果表明, 氮气氛围中退火 Sn 掺杂得到的 α -Fe₂O₃ 在 1.23V vs. RHE 时的电流密度分别是氮气氛围中退火未掺杂的 α -Fe₂O₃ 的 35 倍和空气氛围中退火 Sn 掺杂的 α -Fe₂O₃ 的 15 倍, 氮气氛围中退火和掺杂被证明是获得高催化性能必不可少的条件. Mott-Schottky 曲线和交流阻抗谱表明, 掺杂和氧空位能增大催化剂的载流子浓度的电导率. 在牺牲剂溶液中测试发现, Sn 掺杂导致材料的表面反应速率提高是催化剂活性的重要影响因素.

关键词: α -Fe₂O₃; Sn 掺杂; 氧空位; 表面反应速率

中图分类号: O646

文献标识码: A

α -Fe₂O₃ 相比于其他氧化物光催化剂(如 WO₃^[1]、BiVO₃^[2]和 ZnO^[3])具有许多明显的优势, 例如矿产资源丰富、化学性质稳定和能带宽度较窄等. 然而 α -Fe₂O₃ 本身一些固有的缺陷, 如载流子寿命短、空穴迁移速率慢以及表面水的氧化反应慢等缺点, 导致其实际的光催化性能比较差^[4-6]. 为提高金属氧化物光催化活性, 掺杂一直是最主要的改性方法, 利用离子替换增大载流子浓度, 金属离子掺杂后的光催化性能得到明显改善^[7-9]. 最近, 有文献报道在惰性或还原性氛围中退火, 能够在 α -Fe₂O₃ 晶体内产生一定浓度的氧空位实现氧空位掺杂, 光催化活性显著增强^[10-13], 但退火前必须先抽至高真空度后再持续通入惰性气体, 否则催化活性迅速下降.

本文针对低真空度下制备的 α -Fe₂O₃ 活性差的问题进行了掺杂改性研究, 通过直接前驱体掺杂和退火前不抽真空直接通入氮气制备了 Sn 掺杂的 α -Fe₂O₃ 光催化材料. 通过与空气中退火、未掺杂 α -Fe₂O₃ 对比、载流子浓度和交流阻抗测试, 研究了掺杂对氧空位型 α -Fe₂O₃ 光催化性能的影响.

结果表明, 掺杂能够增强 α -Fe₂O₃ 电极的表面反应速率, 但掺杂和氧空位同时存在时才能获得较高的催化活性, 氧空位同时起着增大载流子浓度和增强电导率的作用.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: 九水硝酸铁、乙二醇、五水合四氯化锡、氢氧化钠、硫酸钠、导电玻璃 (FTO, Nippon 14 ohm/sq), 所用试剂均为分析纯. 水为超纯水 (Millipore 18.2 M Ω ·cm).

仪器: 真空干燥箱 (上海和呈仪器制造有限公司, DZF-6020)、真空管式炉 (天津市中环实验电炉有限公司, SK-G03123K)、移液枪 (弗安 (上海) 企业发展有限公司, Dragon Med).

1.2 材料制备

α -Fe₂O₃ 纳米颗粒的制备: FTO 使用前, 在水和乙醇中分别超声清洗 15 min, 清洗完后吹干, 用移液枪取 100 μ L 浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 的九水硝酸铁 (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 的乙二醇溶液缓慢滴注到 FTO 玻

璃上,待前驱体溶液铺展均匀后置于干燥箱中. 60 °C 干燥 2 h 后取出,放进管式加热炉中. 空气中退火的样品,直接向管式炉中通入空气. 氮气氛围中退火的样品,加热前,先以较高流速通 15 min 氮气 (99.99%) 后再开始加热升温,升温时保持缓慢通气速率. 加热时,以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率保持 70 min 升温到 350 °C,再以 2 °C·min⁻¹ 保持 2 h 升温到 550 °C 后,自然降温到室温,分别制备得到通空气和通氮气条件下的样品.

Sn 掺杂 α -Fe₂O₃ 制备条件与上述方法相同,只是在前驱体制备时,取配制好的 0.04 mol·L⁻¹ 的四氯化锡 (SnCl₄) 的乙二醇溶液 1 mL 加入到 50 mL 硝酸铁的乙二醇溶液中,得到的溶液中 Sn 的摩尔分数为 2%.

高温退火制备样品. 保持 550 °C 退火 2 h 后,以 5 °C·min⁻¹ 升温 40 min 至 750 °C,在 750 °C 下保持 20 min,然后自然降温到室温.

1.3 材料的表征

材料的表面形貌和断面测试采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Nova NanoSEM 450), 加速电压 3 kV; 采用 ESCALAB 250Xi X-射线光电子能谱仪 (XPS) 分析确定材料表面元素含量,使用单色 Al K α 射线作为 X-射线发射源; 材料的晶体结构采用 RigakuD/Max 2550 X-射线衍射仪进行测定,测试条件: Cu K α , 扫描范围 20° ~ 80°.

1.4 电化学测试

光电流性能测试采用传统的三电极体系. 将制得的 α -Fe₂O₃ 电极 (1.5 mm × 1.5 mm) 作为工作电极, 铂电极作为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极, NaOH 水溶液 (1 mol·L⁻¹) 为支持电解液. 使用上海辰华 CHI630D 电化学工作站进行线性伏安曲线 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 扫描, 以氙灯 (CEL-HXUV300, Aulight Beijing) 作为外照光源模拟太阳光 (AM1.5). Mott-Schottky 曲线和交流阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 在瑞士万通 Autolab 电化学工作站上进行测试, 扫描速率 20 mV·s⁻¹, 电解质为 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄. 暗扫频率为 0.01 ~ 10 kHz. 所有测试均在室温下进行, 工作电极电位根据下列公式换算成标准电极电位: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$

2 结果与讨论

2.1 材料的表征测试

图 1A 是滴涂法得到的 α -Fe₂O₃ 的 SEM 照片,

从图中可以看出, α -Fe₂O₃ 纳米颗粒相互团聚在一起, 整个电极表面呈不均匀的岛状分布, 各处厚度不均, 可能是由于乙二醇被蒸除时膜收缩造成的. 从放大的 SEM 照片 (图 1A 内置图) 看到 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒粒径 ~ 50 nm. XRD (图 1B) 用以表征 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒的晶体结构, 根据 α -Fe₂O₃ 的标准晶体卡片 (JCPDS no. 79-1741), 图中 33 °C 和 35 °C 处分别是 α -Fe₂O₃ 的 (110) 和 (104) 晶面的衍射峰. 对比图 1B 各晶体材料的衍射峰发现, 氮气中退火得到的 α -Fe₂O₃ 特征峰强而尖锐, 位置也未发生明显偏移, 说明氮气下退火和掺杂并未破坏 α -Fe₂O₃ 的结晶度和晶体结构, 可能是由于氧空位和杂质浓度都比较低. 图 1C 为不同氛围中退火得到的 α -Fe₂O₃ 的 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的 XPS 特征峰, 氮气中退火的 α -Fe₂O₃ 与空气中退火得到的 α -Fe₂O₃ 相比, 716 eV 的 Fe²⁺ 信号峰的强度相对 719 eV 的 Fe³⁺ 信号峰的强度有微弱上移, 表明晶体内 Fe²⁺ 含量相对增多, 证明了 α -Fe₂O₃ 中有氧空位生成^[12]. 图 1D 为制备样品过程中未直接掺杂高温退火后 α -Fe₂O₃ 表面 Sn 的特征峰, 显示高温退火后的 α -Fe₂O₃ 表面存在 Sn⁴⁺ (3d_{5/2} = 486.9 eV), 在 486 eV 和 494 eV 位置的峰被为 Sn⁴⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 特征峰, 计算得到表面 Sn 的含量 (Sn/Sn + Fe) 达 12%. 在样品制备过程中, 没有加入含 Sn 物质, 所以 Sn⁴⁺ 只可能是 FTO 基底导电层中的 SnO₂ 中的 Sn 元素热扩散至 α -Fe₂O₃ 中导致.

2.2 电化学性能测试

图 2A 为未经掺杂分别通空气和氮气 550 °C 退火制备的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒材料的光扫描线性伏安曲线 (暗扫见图 2E, 下同). 从图中可以看到, 低电位下, 空气氛围中退火得到的未掺杂 α -Fe₂O₃ 的电流密度非常小, 在 1.23 V 时仅为 0.007 mA·cm⁻², 且随着过电位的增大, 电流密度几乎没有增大. 而氮气氛围中退火得到的 α -Fe₂O₃ 在 1.23 V 时的电流密度为 0.036 mA·cm⁻², 是空气中退火得到的未掺杂 α -Fe₂O₃ 电流密度大小的 5 倍, 且电流密度随着过电位的增加明显增大. 然而总的来看未经掺杂的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒的电流密度很小, 这可能是由于未掺杂 α -Fe₂O₃ 表面水的氧化速率缓慢, 载流子在表面复合严重所致. 图 2B 为氮气氛围中退火制得的 Sn 掺杂 α -Fe₂O₃ 光电测试结果, 从图中可以看出, 其它条件不变, 掺杂后的样品, 电流密度显著增大, 在 1.23 V 时的电流密度即达到 1.28 mA·cm⁻²,

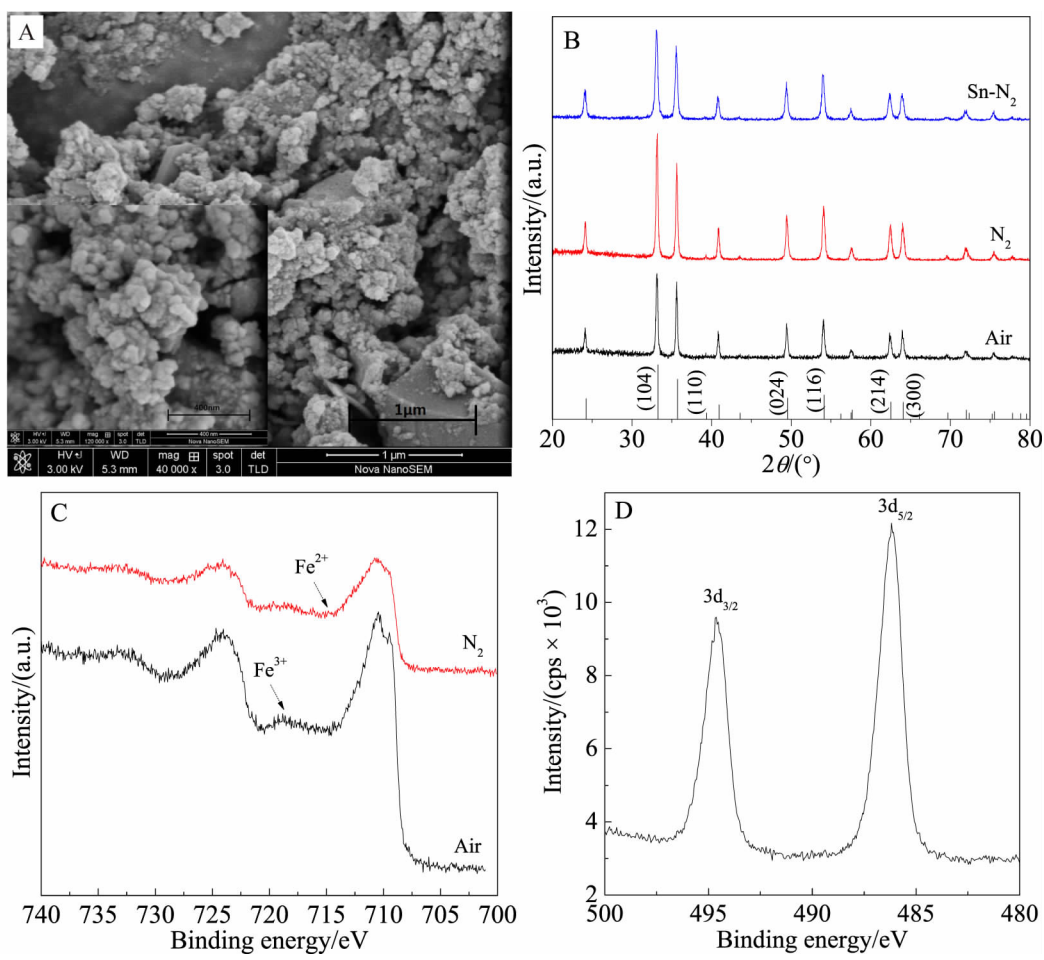


图 1 A. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 SEM 照片(内嵌图: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的放大图);B. 550 $^{\circ}\text{C}$ 氮气氛围中退火掺杂 (蓝), 氮气 (红) 和空气 (黑) 氛围中退火未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 XRD 图谱;C. 550 $^{\circ}\text{C}$ 不同氛围中退火的未掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 XPS 图谱;D. 750 $^{\circ}\text{C}$ 退火 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 Sn3d XPS 图谱

Fig. 1 A. SEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles (the inset: high magnification SEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles); B. XRD patterns of Sn-doped (blue), undoped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 (red) and Air (black) at 550 $^{\circ}\text{C}$; C. XPS spectra of undoped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed in different atmospheres at 550 $^{\circ}\text{C}$; D. Sn3d XPS spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed at 750 $^{\circ}\text{C}$

在 1.6 V 达到最大电流密度 $2.81\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 图 2C 为空气氛围中退火制得的 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电响应测试,从图中可以看出,空气氛围中退火得到的 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电流密度也十分小,在 1.23 V 时的光电流密度仅为 $0.086\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 然而,相对空气氛围中退火未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电流密度依然有明显的增大,只不过相对于氮气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,电流密度相对较弱,这也确认了氮气氛围中退火对材料光催化性能所具有的重要作用. 图 2D 为经过 750 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的性能测试,虽然在制样过程中并未有意掺杂,但从图 1E 得知高温处理仍然使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 间接掺杂,因此在 1.23 V 时仍然具有较高的电流密度,但相比低温退

火掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化性能弱,可能是由于高温导致颗粒变大或者表面 Sn 浓度过高导致性能减弱. 从图 2D 可以看出,高温退火相比低温退火得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒具有较低的起始氧化电位,可能是由于高温有利于得到生长更为完好的表面,表面缺陷的减少能够有效抑制载流子在表面的复合,从而提高低电位下的催化活性^[14-15].

对不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的光电响应测试发现,Sn 掺杂和氮气氛围中退火后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 才具有较高的光催化活性,为解释这一现象,作者对这几种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒进行了 Mott-Schottky 曲线测试,得到曲线斜率 $d(1/C^2)/dV$,再通过如下公式的计算,求得载流子的浓度: $N_d=(2/e_0\varepsilon\varepsilon_0)[d(1/C^2)/dV]^{-1}$. 其中,

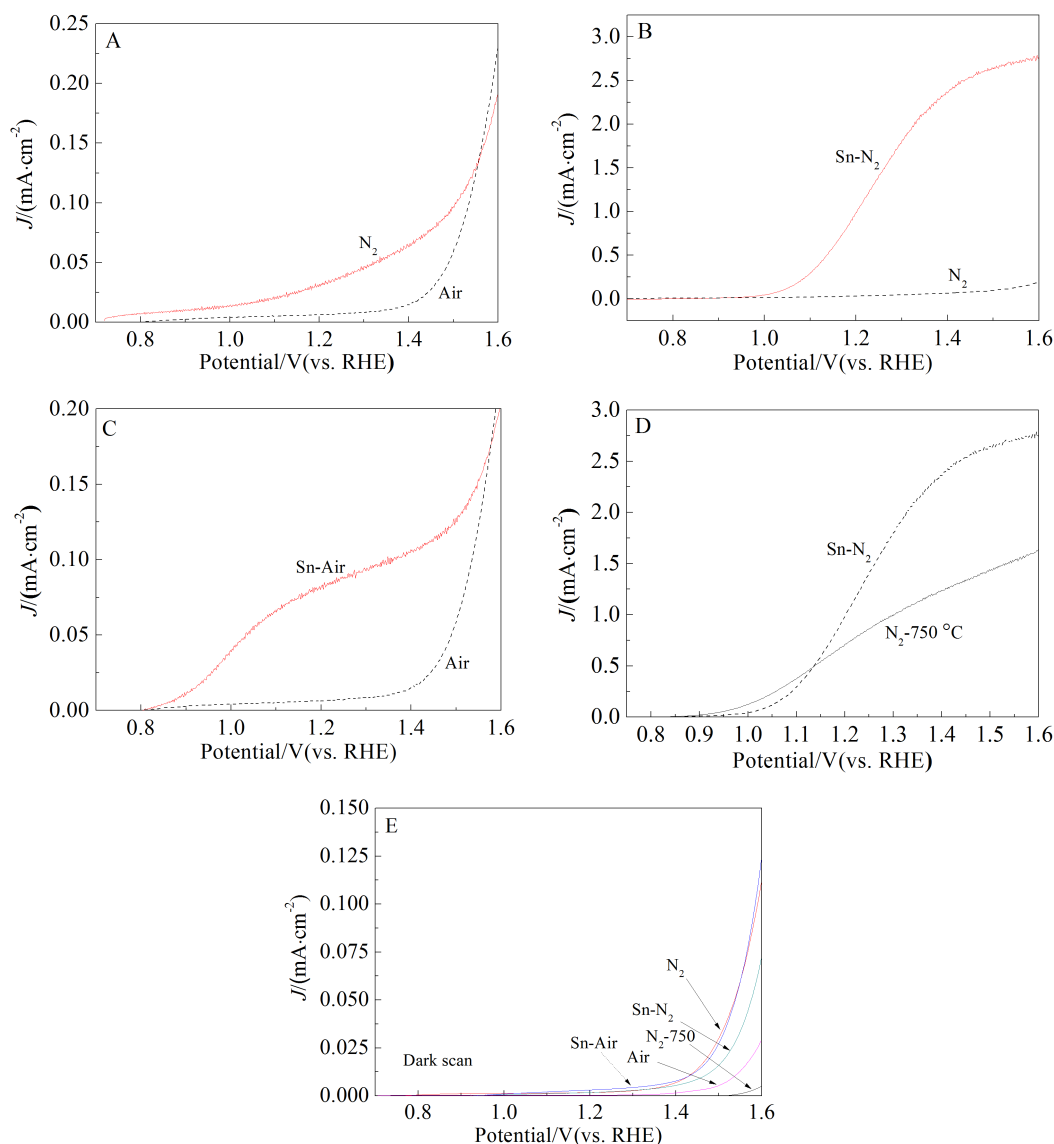


图 2 A. 氮气(实线)和空气(虚线)氛围中退火;B. 氮气氛围中退火,Sn 掺杂(实线)和未掺杂(虚线) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒;C. 空气氛围中退火,Sn 掺杂(实线)和未掺杂(虚线) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒;D. 氮气氛围中退火,750 $^{\circ}\text{C}$ (实线)和 550 $^{\circ}\text{C}$ (虚线) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 J - V 曲线;E. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒暗扫时的 J - V 曲线

Fig. 2 A. J - V curves of undoped (dash line) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 (solid line) and air (dash line) atmospheres; B. Sn-doped (solid line) and undoped (dash line) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 atmosphere; C. Sn-doped (solid line) and undoped (dash line) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in air atmosphere; D. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed at 750 $^{\circ}\text{C}$ (solid line) and at 550 $^{\circ}\text{C}$ (dash line) in air atmosphere; E. Dark scan of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

e_0 是电子电荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$), ε 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的介电常数 (80), ε_0 是真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-14} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$), N_d 是给体密度, V 是电极电位. Mott-schottky 曲线的测试结果如图 3A 所示, 根据 Mott-Schottky 曲线斜率计算得出, 空气氛围中退火未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载流子浓度为 9.25×10^{18} , 氮气氛围中退火未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载流子浓度为 4.38×10^{19} , 是前者的 5 倍. 所以, 氮气氛围中退火得到的样品相对于空气中

退火样品性能的增强可能部分归因于载流子浓度的增大. 值得注意的是, 对比在氮气氛围中和在空气氛围中退火得到的掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电流密度发现, 前者是后者的 15 倍, 而氧空位导致的载流子浓度的增大倍数只有 5 倍, 说明除载流子浓度增大外, 氧空位导致的电导率增强是另外一个重要影响因素. 氮气氛围中退火 Sn 掺杂得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载流子浓度最大, 达到 2.71×10^{20} , 是氮气氛围中退火

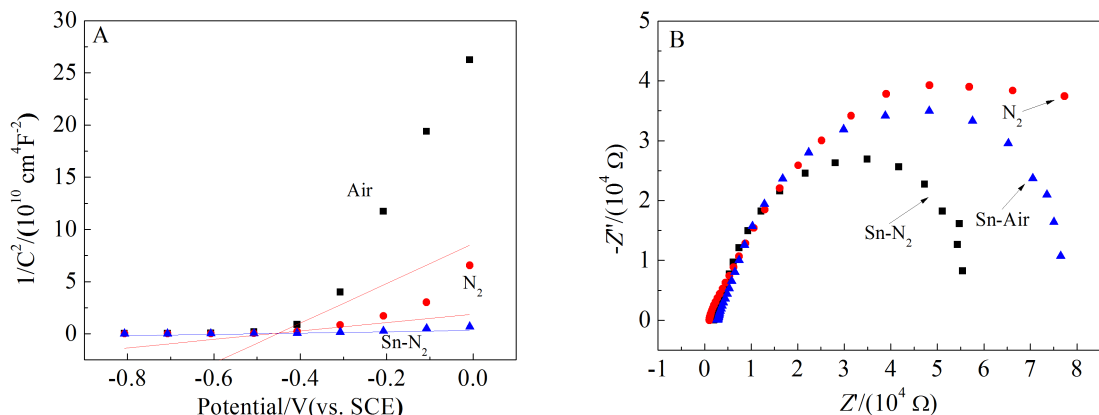


图 3 A. 氮气氛围中退火 Sn 掺杂(绿),氮气氛围中退火未掺杂(红)和空气氛围中退火未掺杂(黑) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Mott-Schottky 曲线;B. 氮气氛围中退火 Sn 掺杂(黑),空气氛围中退火 Sn 掺杂(蓝)和氮气氛围中退火未掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (红) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 EIS 谱

Fig. 3 A. Mott-Schottky plots of Sn-doped (blue), undoped (red) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed in N_2 and undoped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed in air (black); B. EIS spectra of Sn-doped (black) and undoped (red) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed in N_2 and Sn-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles annealed in air (blue)

未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载流子浓度的 6 倍,然而其在 1.23 V 时的电流密度几乎是后者的 35 倍.

为解释电流密度的增大倍数远大于载流子增大倍数的原因,作者对氮气氛围中退火未掺杂、空气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和氮气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别进行了交流阻抗(EIS)测试,测试结果如图 3B 所示.从图中看出,空气中煅烧 Sn 掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的圆弧半径比氮气中煅烧 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 小,氮气中煅烧 Sn 掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的圆弧半径最小.

EIS 曲线出现圆弧表明电极过程由电化学反应控制,表面电荷迁移速率慢于传质速率.通过比较 EIS 曲线圆弧半径的大小可以定性比较不同

条件制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导电率的大小,进而比较电荷在电极界面转移的难易程度.圆弧半径越小,导电率越大,界面间电荷迁移的阻碍越小,反之越大. EIS 测试结果说明掺杂和氮气氛围中退火都能增强材料电导率.氮气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的载流子迁移阻抗最小,载流子浓度最大,因而其电流密度要大得多.

为进一步确定 Sn 掺杂的作用机理,测试了不同气氛中退火 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和氮气中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同电解质溶液中测试时的 J-V 曲线.如图 4A 所示,在牺牲剂溶液中测试发现,未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电流密度都有较大倍数的提升,而 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电流密度如图 4B 所示,并未发生很

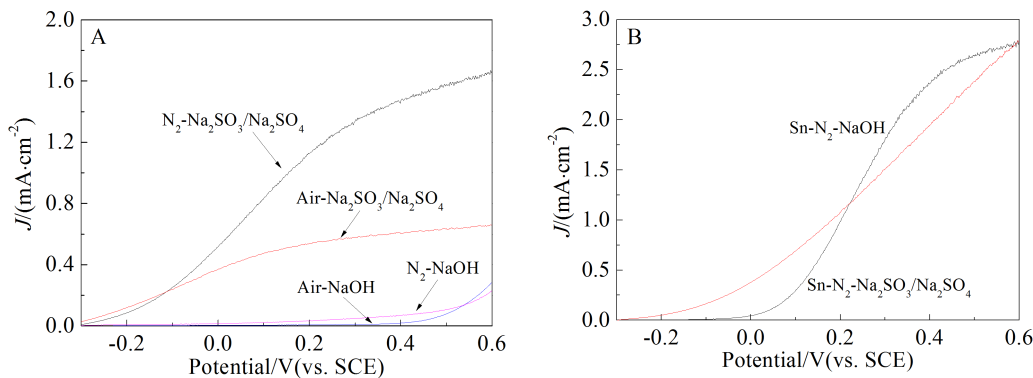


图 4 A. 空气和氮气中退火 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;B. 氮气中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同电解质溶液中测试时的 J-V 曲线

Fig. 4 A. J-V curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in air and N_2 ; B. Sn-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 tested in different electrolytes

大变化. 牺牲剂被普遍用来提高光催化剂的表面反应速率, 对比图 4A 和图 4B, 图 4A 变化显著说明未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面反应速率缓慢, 图 4B 变化不大说明 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 已经具有较高的表面反应速率, 因此 Sn 掺杂有利于提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面反应速率.

3 结 论

本文通过退火前未抽真空常压通入氮气制得了氧空位型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化材料, 通过对不同氛围中退火得到的掺杂和未掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 性能测试发现, 氮气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 才具有较高的光催化活性, 分析表明氧空位和 Sn 掺杂都能增大材料的载流子浓度和电导率, 且 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更大的表面反应速率, 氮气氛围中退火 Sn 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较高的光催化活性是这些因素综合作用的结果.

参考文献(References):

- [1] Su J, Guo L, Bao N, et al. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. Nano Letters, 2011, 11(5): 1928-1933.
- [2] Hong S J, Lee S, Jang J S, et al. Heterojunction $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(5): 1781-1787.
- [3] Yang J M(杨加明), Han L J(韩玲军), Zhong L P(钟丽萍), et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnO nanorod arrays on Ti substrates[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(3): 288-292.
- [4] Wheeler D A, Wang G, Ling Y, et al. Nanostructured hematite: Synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6682-6702.
- [5] Wang G, Ling Y, Li Y. Oxygen-deficient metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water oxidation and other applications [J]. Nanoscale, 2012, 4(21): 6682-6691.
- [6] Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. Solar water splitting: Progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes[J]. ChemSusChem, 2011, 4(4): 432-449.
- [7] Liu J, Liang C, Zhang H, et al. General strategy for doping impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in hematite nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(8): 4986-4992.
- [8] Ling Y, Wang G, Wheeler D A, et al. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting[J]. Nano Letters, 2011, 11(5): 2119-2125.
- [9] Gurudayal, Chiam S Y, Kumar M H, et al. Improving the efficiency of hematite nanorods for photoelectrochemical water splitting by doping with manganese[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5852-5859.
- [10] Pu A, Deng J, Li M, et al. Coupling Ti-doping and oxygen vacancies in hematite nanostructures for solar water oxidation with high efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(8): 2491-2497.
- [11] Ling Y, Wang G, Reddy J, et al. The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(17): 4074-4079.
- [12] Yang T Y, Kang H Y, Sim U, et al. A new hematite photoanode doping strategy for solar water splitting: Oxygen vacancy generation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(6): 2117-2124.
- [13] Ling Y, Wang G, Reddy J, et al. The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(17): 4074-4079.
- [14] Morrish R, Rahman M, MacElroy J M D, et al. Activation of hematite nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting[J]. ChemSusChem, 2011, 4(4): 474-479.
- [15] Brillet J, Grätzel M, Sivula K. Decoupling feature size and functionality in solution-processed, porous hematite electrodes for solar water splitting[J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 4155-4160.

Sn-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Photocatalyst Containing Oxygen Vacancy for Water-Splitting

WANG Zu-hua¹, NIU Dong-fang¹, LI Hui-cheng¹, DU Rong-bin², XU Heng²,
ZHANG Xin-sheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237; 2. Collaborative Innovation Center for Petrochemical New Materials, Anqing 246011, Anhui)

Abstract: The $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles containing oxygen vacancies were synthesized in atmospheric N_2 by dip-dropping method without a high vacuum employed before annealing. The influences of annealing atmosphere and Sn-doping on the photocatalytic performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were studied by annealing the photocatalyst in N_2 or air and adding SnCl_4 to the precursor directly. The results showed that the current density of Sn-doping $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 at 550 °C and 1.23 V (vs. RHE) was 35 times greater than that of pristine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in N_2 at 550 °C and 15 times greater than that of Sn-doping $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ annealed in air at 550 °C, which indicated that both Sn-doping and annealing in N_2 were indispensable to obtain a good performance for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. Mott-Schottky curves and electrochemical impedance spectroscopic data proved that both Sn-doping and oxygen vacancy could lead to the increase of the donors concentration and conductivity, which resulted in the enhanced performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. The photocatalytic performance tested in the electrolyte containing sacrifice solvent confirmed that the Sn-doping could facilitate the surface reaction, which was another key factor contributed to the enhanced performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

Key words: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst; oxygen vacancy; Sn doping; surface reaction rate