钒酸铋光电催化分解水的研究进展

叶凯航^{1,2}, 汤桐鑫¹, 梁志庭¹, 纪红兵^{1,3}, 林展^{1*}, 杨世和^{2*}

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广州市清洁交通能源化学重点实验室, 广州 510006;

2. 北京大学深圳研究生院化学与生物技术学院, 广东省纳米微米材料研究重点实验室, 深圳 518055;

3. 中山大学化学学院, 精细化工研究院, 广州 510275

* 联系人, E-mail: zhanlin@gdut.edu.cn; chsyang@pku.edu.cn

2021-03-04 收稿, 2021-06-03 修回, 2021-06-11 接受, 2021-06-15 网络版发表

国家自然科学基金(21972006)和中国博士后科学基金(2020M682616)资助

摘要 光电化学(photoelectrochemical, PEC)催化分解水制氢被认为是生态友好、规模化和可持续性地转化与储存太阳能的理想途径之一, 但光阳极较低的工作效率限制了PEC分解水的发展. 近年来, 钒酸铋光阳极因具有较高的理论光电流密度受到科学界的广泛关注. 大量的工作聚焦在如何将钒酸铋光阳极所具有的理论潜力尽可能地发挥并应用至PEC分解水制氢. 本文通过回顾和分析钒酸铋光阳极的吸光效率、光生载流子分离效率与表面催化产氧效率3个方面的研究进展, 对高性能钒酸铋光阳极的设计思路与合成方法进行评述、总结与展望, 为进一步挖掘钒酸铋光阳极的潜力与开发下一代光电极提供参考和思路.

关键词 光电催化, 分解水, 钒酸铋, 光阳极

太阳能作为一种“零碳能源”有望解决人类社会面临的能源与环境问题, 而如何将太阳能转化为可被人类利用且易于储存的燃料是其中的关键挑战^[1,2]. 因氢能具有环境友好、热值高、无毒等优势, 太阳能分解水制氢是实现“液态阳光”能源转化与储存计划最为理想的途径之一^[1-4]. 光电化学(photoelectrochemical, PEC)分解水作为“第三代太阳能技术”在近年来受到全球广泛关注^[1-4]. PEC分解水反应器制氢是研究光电化学催化科学问题的平台, 其工作效率主要由光电极的性能决定^[5,6]. 因此, 设计和制备环境友好、高活性、低成本和高稳定性的可持续性光电极材料, 并将其应用于PEC分解水制氢领域, 具有重要的科学意义、应用价值和社会效益.

光电极材料主要分为n型半导体的光阳极材料和p型半导体的光阴极材料^[1]. 其中, 单斜相的钒酸铋(BiVO_4)作为n型半导体, 可组成光阳极型PEC分解水反

应器(图1(a))^[7,8]. 相较于光阴极材料, 由于光阳极的产氧反应(oxygen evolution reaction, OER)是4电子反应($4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$), 其在反应动力学上更具挑战性, 成为制约PEC分解水性能的主要因素^[9,10]. BiVO_4 作为一种极具前景的光电极材料, 因其带隙约为2.4 eV, 光响应波长范围为300~520 nm, 相较于 TiO_2 与 ZnO , 可吸收与利用更多的可见光并具有高达 7.5 mA cm^{-2} 的理论光电流密度^[11,12]. 另外, 由于 BiVO_4 的导带位置接近于0 V vs. NHE(normal hydrogen electrode), 相较于赤铁矿型氧化铁(约0.6 V vs. NHE), BiVO_4 的导带更接近于 H_2 的还原电位^[13,14]. 同时, 由于 BiVO_4 的价带接近2.5 V vs. NHE, 其作为阳极具有较强的催化产氧能力^[2]. 但是, 由于未经过改性修饰的 BiVO_4 存在吸光能力较弱、光生载流子分离与传输性能差、表面催化产氧动力学差等问题, BiVO_4 光阳极的性能一直达不到其所具有的理论潜力^[15]. 近年来, 由于经过改性后的

引用格式: 叶凯航, 汤桐鑫, 梁志庭, 等. 钒酸铋光电催化分解水的研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2115–2125

Ye K H, Tang T X, Liang Z T, et al. Recent progress of bismuth vanadate-based photoelectrocatalytic water splitting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2115–2125, doi: 10.1360/TB-2021-0238

BiVO_4 具有较强的光生载流子传输能力与良好的稳定性,其作为可持续性PEC光电催化电极材料的典型引起了科学界的极大关注^[15-17].为了更直观地研究 BiVO_4 作为光阳极进行PEC分解水的过程,本文将对其催化机制涉及的各个步骤进行简要的阐述.

如图1(b)所示, BiVO_4 光阳极的工作机理主要分为5步: (1) 光被 BiVO_4 光阳极捕获; (2) 产生电子与空穴对; (3) 光生电子通过 BiVO_4 的导电传输至阴极进行析氢反应; (4) 光生空穴通过价带传输至 BiVO_4 表面, 与 OH^- 进行析氧反应; (5) 光生电子与空穴在传输过程中的重新复合. 光电极的光电流密度(J_{PEC})是反映光电催化分解水性能的重要指标, 由其材料本身的理论最大光电流密度(J_{max})、光捕获效率(light harvesting efficiency, LHE)、光生载流子分离效率(Φ_{Sep})与催化产氧效率(Φ_{OX})所决定^[13], 具体表达式如下:

$$J_{\text{PEC}} = J_{\text{max}} \times \text{LHE} \times \Phi_{\text{Sep}} \times \Phi_{\text{OX}}. \quad (1)$$

而单电极的能量效率ABPE(applied bias photon-to-current efficiency)不仅要考虑电流密度, 还要考虑外加偏压, 具体可表达为^[18-20]:

$$\text{ABPE} = J_{\text{PEC}} \times (1.23 - V_{\text{bias}}) / P_{\text{light}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, V_{bias} 对应光电极工作所加的偏压, P_{light} 为光源的

图1 (网络版彩色) BiVO_4 光阳极型PEC分解水器件示意图(a)和 BiVO_4 光阳极工作机制示意图(b)

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the BiVO_4 photoanode based PEC water splitting cell (a) and schematic diagram illustrating the working mechanism of BiVO_4 photoanode (b)

功率. 因此, 虽然 BiVO_4 的 J_{max} (7.5 mA cm^{-2}) 在常见的可持续性光电极中尚属可观, 但LHE、 Φ_{Sep} 、 Φ_{OX} 、起始电位与填充因子都是制约 BiVO_4 总体光催化性能的重要因素^[21]. 如何降低载流子复合、优化界面能级匹配以及减小过电位和能量损失是 BiVO_4 光阳极发展的重要方向^[22,23]. 近年来, 这些方面有了很大的进展, 如通过陷光结构或碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)增强 BiVO_4 吸光能力与光响应范围从而增加其 J_{max} 或LHE^[21,24], 通过缺陷态的引入与异质结的构建从而增强其 Φ_{Sep} ^[25,26], 通过引入助催化剂或对电极表面处理从而增强 Φ_{OX} ^[27,28]. 本文侧重在提升 BiVO_4 吸光能力、光生载流子分离能力与表面催化能力等方面的近期进展, 在此基础上简要归纳 BiVO_4 光阳极的设计思路及推广的可能, 最后展望 BiVO_4 及其下一代光阳极的发展趋势.

1 吸光效率

BiVO_4 的禁带宽度约为2.4 eV, 因能可观地吸收利用300~530 nm的太阳光而获得科学界广泛关注^[29,30]. 如图2所示, 在模拟地球表面大气质量1.5 G的太阳光谱(air mass 1.5 global solar spectrum, AM 1.5 G)内, 所有光子100%地转化为电子后的电流密度约为 26.3 mA cm^{-2} , 而 BiVO_4 的光吸收只能覆盖波长小于530 nm的太阳光^[21]. 因此, 在AM 1.5 G太阳光的照射下, J_{max} 被限制在 7.5 mA cm^{-2} ^[11,12]. 同时, 由于实际制备出的光电极往往存在一定的透光与反射, 限制了其LHE, 导致 BiVO_4 在实际吸光后所能达到的理论最大光电流密度($J_{\text{abs}} = J_{\text{max}} \times \text{LHE}$)被限制在约 4.5 mA cm^{-2} ^[13,21], 具体可表达为

图2 (网络版彩色) 地球表面大气质量1.5 G(AM 1.5 G)太阳光谱下, 全部可转化的光电流密度与 BiVO_4 的 J_{max} 和 J_{abs} ($J_{\text{abs}} = J_{\text{max}} \times \text{LHE}$)

Figure 2 (Color online) Fully converted photocurrent density, J_{max} and J_{abs} ($J_{\text{abs}} = J_{\text{max}} \times \text{LHE}$) of BiVO_4 under air mass 1.5 global (AM 1.5 G) solar spectrum

$$J_{\text{abs}} = \frac{e}{hc} \int_0^{\lambda_0} \lambda I_{\lambda} (1 - 10^{-A}) d\lambda, \quad (3)$$

其中, I_{λ} 为太阳辐照度 ($\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$), e 为电荷量, h 为普朗克常数, c 为光速, A 为吸光度 (通过紫外-可见漫反射光谱对光电极实际测得), 且 $1-10^{-A}$ 为光电极在特定波长下的 LHE.

因此, 提升 BiVO_4 吸光能力, 即减少电极透光率与反射率以提升 LHE 及拓宽吸光范围从而提升光电极的 J_{abs} , 是提升 BiVO_4 光阳极性能的直接手段. 本节将通过缺陷调节、异质结构建以及陷光结构的设计合成 3 个方面, 扼要总结 BiVO_4 光阳极吸光能力的提升策略.

1.1 通过缺陷调节增强吸光能力

由式(1)和(3)可知, BiVO_4 的 J_{max} 由其禁带宽度所决定, 即拥有较小的禁带宽度理论上能获得更大的 J_{max} . 在 BiVO_4 中引入掺杂或空位的缺陷, 是调节 BiVO_4 禁带宽度的主要手段. Wang 等人^[31] 将已制备好的 BiVO_4 在氢气气氛下退火, 形成了具有氧空位缺陷的 BiVO_4 光阳极, 其禁带宽度减小, 颜色变深. 这些氧空位缺陷的引

入不仅增加了吸光能力, 还提高了电荷传输能力, 从而提升了其光电流密度^[31]. Tian 等人^[32] 通过氢等离子体还原作用制备出了一种带有氧空位缺陷的黑色 BiVO_4 光阳极, 极大地增强了光阳极的吸光能力 (禁带宽度减小 0.3 eV). 通过负载无定型的 TiO_{2-x} , 最终该电极在 1.23 V vs. RHE 的偏压下, 可获得约 6 mA cm^{-2} 的光电流密度. 另外, Kim 等人^[33] 将钨酸铋电极在氮气气氛下进行退火, 合成出具有氮掺杂缺陷与氧空位缺陷的 BiVO_4 光阳极. 通过理论计算与实验, 证明了其禁带宽度的缩小与吸光能力的增强是由氧空位缺陷与氮掺杂缺陷所导致的 (图3(a)). 入射光电转化效率 (monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 红移更是为吸光能力的增强使光电极性能提升提供了直接证据^[33]. 因此, 通过调节缺陷态改变 BiVO_4 的禁带宽度是提升 BiVO_4 吸光能力从而提升其性能的主要手段之一.

1.2 通过构建异质结提升吸光能力

为了进一步拓宽 BiVO_4 的光响应范围, 通过引入禁

图3 (网络版彩色) 3种提升 BiVO_4 光阳极吸光能力的手段. (a) 氮气退火引入缺陷态^[33]; (b) 负载碳量子点组成异质结^[21]; (c) 构建陷光结构降低光反射^[39]

Figure 3 (Color online) Three methods to improve the light absorption ability of BiVO_4 photoanode. (a) Introduction of defect states by annealing in nitrogen^[33]; (b) loading of carbon quantum dots to form heterojunctions^[21]; (c) construction of light trapping structures to reduce light reflection^[39]

带宽度更窄、吸光能力更强的半导体材料与 BiVO_4 复合形成异质结,是另一种提升 BiVO_4 光阳极吸光能力的重要手段。Tang等人^[34]与Nan等人^[35]利用具有优异吸光能力与电荷传输能力的CQDs与 BiVO_4 复合形成光阳极。因CQDs的引入,在与 BiVO_4 光阳极复合之后,CQDs吸光能力的优势很好地拓宽了光阳极的光响应范围,使复合光电极性能获得较大提升^[35]。在此基础上,Ye等人^[21]对CQDs/ BiVO_4 光阳极体系进行了细致的研究,发现CQDs虽然能大幅提升光阳极的光响应范围,但是由于CQDs本身催化产氧性能较弱,其潜力并没有得到尽可能的发挥。据此,我们在CQDs/ BiVO_4 光阳极中巧妙地结合羟基氧化铁与羟基氧化镍双层电催化剂($\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$),在1.23 V vs. RHE下取得了 5.99 mA cm^{-2} 的光电流密度,且IPCE在300~800 nm波段内均有一定的光电转化能力^[21]。同时,该电催化剂层的保护作用极大地增强了CQDs/ BiVO_4 光阳极的稳定性(图3(b))。因此,除吸光效率外,通过引入吸光能力更强的材料与 BiVO_4 构建异质结光阳极时,还需考虑是否对光阳极的其他效率产生影响(如电荷分离效率、催化产氧效率等)。

1.3 通过设计合成具有陷光结构的形貌提升吸光能力

由图2可知,由于LHE的限制,虽然 BiVO_4 的理论电流密度高达 7.5 mA cm^{-2} ,但因实际电极制备过程需要考虑透光与反射等问题,实际制备出的 BiVO_4 光阳极往往只能拥有约 4.5 mA cm^{-2} 的光电流密度。因此,在制备过程中提升 BiVO_4 的LHE也能极大地提升 BiVO_4 的光电流密度。除了通过双电极堆叠从而进一步提升PEC器件的整体LHE之外^[18],合成具有陷光结构的纳米形貌同样是提升光电极LHE的有力手段。陷光结构是通过特定的形貌设计改进光电极的吸光能力,从而极大地提升光电极的性能^[24,36-39]。Qiu等人^[24]通过对掺杂氟的二氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)导电玻璃基底进行特别处理,合成具有陷光结构的反向锥形纳米阵列结构。该结构被用作光电极基底,从而降低电极表面的光反射率,增加光的吸收能力。通过陷光结构的形貌调控,所制备的纳米钒酸铋光电极的光电流密度获得了极大提升。由IPCE与紫外-可见光光谱可知,该光电极性能的提升主要来自吸光能力的增强^[24]。本课题组^[39]通过对该光电极进一步优化,在串联钙钛矿电池后,实现了约6.3%的自供电太阳光制氢的效率(图3(c))。

相较于近年来电荷分离效率与催化产氧效率的高速发展, BiVO_4 光阳极的吸光效率还存在很大的提升空间。因此,如何进一步提升光阳极的吸光效率,是未来 BiVO_4 光阳极发展的关键。

2 光生载流子分离效率

对于 BiVO_4 光阳极,将其所吸收的光子转化为光生载流子是实现光电转换的第一步。然而,光生载流子的分离效率(Φ_{sep})目前还较低,成为制约 BiVO_4 光阳极发展的关键科学问题^[40]。一般认为,造成光生载流子分离效率较低的原因主要是光生电子在 BiVO_4 内部传输时与光生空穴复合。因此,降低 BiVO_4 在体相传输过程中的损耗是提升 BiVO_4 光生载流子分离效率的关键^[40-42]。采用含有如 H_2O_2 或 Na_2SO_3 等易被光生空穴氧化的空穴捕获剂的电解液时,由于电极表面产生的光生空穴极易与电解液内的 HO_2^- 或 SO_3^{2-} 反应,而基本不与电解液中的 OH^- 发生反应,其催化产氧效率(Φ_{ox})或称为表面分离效率(η_{trans})通常可以达到 $\approx 100\%$ ^[8,13,21,23]。结合式(1),可通过用此电解液测试获得的光电流密度(J_{HS})与 J_{abs} 计算在各个电压下的 Φ_{sep} ^[8,13,21]:

$$\Phi_{\text{sep}} = J_{\text{HS}} / J_{\text{abs}} \times 100\% \quad (4)$$

本节将从纳米结构与晶面调控、缺陷态与异质结构建3个方面介绍提升 BiVO_4 光阳极光生载流子分离效率的方法。

2.1 通过纳米结构与晶面调控增强光生载流子的分离效率

针对光生载流子在传输过程中存在较为严重复合的问题,构建纳米结构,缩短传输时所需要的距离、减少载流子复合的损耗是重要手段之一^[13,38]。Kim与Choi^[13]报道了一种具有纳米镂空结构的 BiVO_4 光阳极,其制备方法为首先合成碘氧化铋(BiOI)纳米片,然后将该电极在乙酰丙酮氧钒($\text{VO}(\text{acac})_2$)的浸渍下进行煅烧。相较于偏钒酸铋为钒源制备的 BiVO_4 电极,通过 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 合成的 BiVO_4 光阳极在保留了一定 BiOI 纳米片的形貌与镂空结构的同时,缩小了 BiVO_4 颗粒的直径,有效地降低了光生电子与空穴的传输距离。该电极结合 $\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$ 助催化剂后,在1.23 V vs. RHE的偏压下达到了 4.5 mA cm^{-2} 的光电流密度,且 Φ_{sep} 在该偏压下达到了接近100%^[13]。此外,钒酸铋具有晶体对称性低而导致各向异性的特点使得不同晶面具有不同

的电荷传输能力,因而可以被用来优化BiVO₄光阳极^[40,43]. Han等人^[43]通过控制晶面生长取向,制备出优先暴露[001]晶面的BiVO₄光阳极. 由于[001]面具有较高的电荷传输能力,相比无晶面取向的BiVO₄电极,该电极的 Φ_{sep} 从26%大幅度提升至71%. 并且,在Co-Pi助催化剂修饰后,其在1.23 V vs. RHE偏压下的光电流密度达到6.1 mA cm⁻²^[43]. 因此,有效提升光生载流子在BiVO₄内部传输时的效率,减少在内部传输时光生电荷的复合,是提升BiVO₄光阳极性能的关键.

2.2 通过掺杂缺陷态提升光生载流子分离效率

由于光生载流子的复合主要由于其电极体内传输过程中复合所导致,有别于构建纳米形貌与晶面调控的另一种提升光生载流子分离效率的主要手段是通过引入缺陷态改变BiVO₄的电子结构,从而提高电极的电导率. 这种电导率的提升直接促进了BiVO₄内部载流子的分离与传输. 其中,以W⁶⁺和Mo⁶⁺单独或共掺杂取代BiVO₄中的V⁵⁺,可提供更高的载流子浓度而提升BiVO₄性能^[44-47]. 近期, Pasumarthi等人^[44]通过第一性原理方法计算了单组载流子的传输路径与跃迁活化能,并结合介观尺度动力学蒙特卡罗方法模拟了大量载流子的传输行为. 研究发现, W⁶⁺与Mo⁶⁺共掺杂时,尽管载流子迁移率下降,但整体载流子浓度的提升导致整个

体相载流子传输能力增强,为BiVO₄掺杂体系提供了提升载流子传输能力的理论基础^[44]. 另一方面,氧空位缺陷的引入,除了增加吸光能力之外,也能提高BiVO₄光阳极的载流子浓度从而提升光生载流子分离效率,这是其性能提升的另一因素. Wang等人^[48]利用新型硫化法对BiVO₄光阳极的前驱体硫化铋(Bi₂S₃)进行处理,在烧结的过程中原位生成带有氧空位缺陷的BiVO₄光阳极(图4(a)). 该光阳极具有更长的光生载流子寿命(图4(b)),相应地获得了98.2%的 Φ_{sep} ^[48]. 但是,由于氧空位具有束缚极化子这一潜在问题,过多的氧空位缺陷反而会负面影响 Φ_{sep} ^[49]. Qiu等人^[49]利用一种高氧化性的前驱体碘酸铋(BiOIO₃)作为内氧化剂,开发了一条合成W掺杂BiVO₄光阳极的新途径. 随着氧空位缺陷的减少,被束缚的极化子被释放,使得W:BiVO₄内部的电荷传输能力增强,提升了电子与空穴的分离效率. 因此,需要考虑引入缺陷态导致BiVO₄光阳极如能级、带隙、表面态等多方面的变化,以确保在尽可能地保留BiVO₄原本所具有的优势同时,改进载流子分离效率.

2.3 通过形成异质结复合光电极提升光生载流子分离效率

除了提升光生载流子在BiVO₄内部的传输性能外,通过BiVO₄与其他能带匹配的半导体复合形成异质结

图4 (网络版彩色) 钒酸铋光阳极的光生载流子分离效率提升. (a) 两步法合成的BiVO₄光阳极示意图^[48]. (b) 一步法与两步法BiVO₄光阳极的时间分辨荧光光谱^[48]. C₃N₄/Mo-BiVO₄(c)与B-C₃N₄/Mo-BiVO₄(d)异质结能带结构示意图^[55]

Figure 4 (Color online) Enhancement of photo-generated carrier separation efficiency of BiVO₄ photoanode. (a) Schematic diagram showing the preparation of BiVO₄ photoanode via a two-step process^[48]. (b) Fluorescence emission time profiles of one-step BiVO₄ and two-step BiVO₄ photoanodes^[48]. Schematic diagrams of the band structures of C₃N₄/Mo-BiVO₄ (c) and B-C₃N₄/Mo-BiVO₄ (d) heterojunctions^[55]

所产生的内建电场也是提升光生载流子分离效率的有效手段^[50-53]. 这种有效手段被科学界广泛关注, 其中以如 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 这类由两个n型半导体组成的n-n型异质结为主^[23,25,30,38,51]. 但随着对 BiVO_4 研究的深入, 由于p-n结具有特有的内建电场特性, 选择合适的p型半导体与 BiVO_4 构建p-n型异质结以增强光生载流子的分离获得了较大突破^[19,29,50,54]. 例如, Chang等人^[54]通过p型 Co_3O_4 与n型 BiVO_4 的复合形成异质结, 其p-n结的内建电场使 BiVO_4 光阳极在1.23 V vs. RHE下的光生载流子分离效率从56%跃升至77%. 与此同时, 在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ p-n型异质结光阳极中, 由于 Co_3O_4 可同时作为产氧助催化剂, 光生空穴在p-n结的作用下从 BiVO_4 传输至 Co_3O_4 , 将 BiVO_4 在1.23 V vs. RHE下的催化产氧效率从16%猛升至47%^[54]. 另一方面, Ye等人^[55]复合 Mo-BiVO_4 与 C_3N_4 形成异质结时发现, 因 C_3N_4 与 Mo-BiVO_4 的能带与费米能级不匹配, 会使其两者之间的界面形成一个光生载流子复合中心(图4(c)). 为解决这一问题, 我们对 C_3N_4 进行了B的掺杂从而改变了其费米能级, 并将其与 Mo-BiVO_4 复合之后形成 $\text{B-C}_3\text{N}_4/\text{Mo-BiVO}_4$ 异质结. 该异质结由于费米能级的调控, 使原本为光生载流子复合中心的问题得到解决的同时, 反而能进一步地增强分离载流子的能力(图4(d))^[55]. 在较低的偏压下(0.6 V vs. RHE), 相较于 Mo-BiVO_4 , $\text{B-C}_3\text{N}_4/\text{Mo-BiVO}_4$ 异质结的 Φ_{sep} 得到了很大的提升, 达到了79%^[55]. 一般 BiVO_4 光阳极的载流子分离效率在高电压下均能获得较高的水平, 而 $\text{B-C}_3\text{N}_4/\text{Mo-BiVO}_4$ 异质结在较低的偏压下就能取得较高的光生载流子分离效率. 将光电分离效率与更低偏压相结合将成为未来光电极发展的一个方向^[55].

3 催化产氧效率

BiVO_4 光阳极通过吸光过程和光电转化过程产生的空穴在其表面附近聚集, 与从电解液中吸附到光电极表面的 OH^- 反应生成 H_2O 和 O_2 . 如上所述, 在含有如 H_2O_2 或 Na_2O_3 等空穴捕获剂的电解液内, 电极表面产氧效率(Φ_{OX})可以达到 $\approx 100\%$ ^[8]. 因此, Φ_{OX} 可通过测量在电解液内没有任何空穴捕获剂时的光电流密度(J_{PEC})和在电解液内加入空穴捕获剂时($\Phi_{\text{OX}} \approx 100\%$)的光电流密度(J_{HS})得到:

$$\Phi_{\text{OX}} \approx J_{\text{PEC}} / J_{\text{HS}} \times 100\%. \quad (5)$$

由于一般情况下 BiVO_4 表面氧化产氧分解水动力

学性能低下, 光生空穴即使顺利到达表面也基本上不能参与催化产氧反应, 而是与所遇到的光生电子复合, 严重降低了 Φ_{OX} , 在低电压区间(0.2~0.6 V vs. RHE)通常不到10%^[21]. 目前尝试过的解决这一问题的主要手段是在 BiVO_4 光阳极表面负载助催化剂或对表面进行处理, 从而加快 BiVO_4 光阳极表面的OER动力学, 即提升 Φ_{OX} ^[56,57]. 这些手段使得 BiVO_4 光阳极能够在没有空穴捕获剂的真实反应条件下, 充分发挥其光电转化效率高的优势.

3.1 通过负载助催化剂提升催化产氧效率

光生空穴传输至 BiVO_4 表面时, 由于 BiVO_4 表面产氧动力学能力较差, 空穴并不能有效地参与OER反应. 因此, 通过负载有利于OER分解水的助催化剂是提高 BiVO_4 光阳极 Φ_{OX} 的直接手段. 该类助催化剂中较有潜力的主要有Co-Pi、FeNi-LDH等, 通过光电沉积, 可将其优先沉积至 BiVO_4 光阳极的活性位点上^[57-59]. 但相较于电催化分解水反应, PEC分解水反应系统的设计, 除了需要首先考虑OER性能外, 还需要考虑选用的助催化剂与 BiVO_4 光阳极复合后是否会影响 BiVO_4 的吸光能力或光生电子空穴对的分离能力等因素. Kim和Choi^[13]先在 BiVO_4 光阳极表面合成一层只传输空穴的 FeOOH 助催化剂, 光照时光生空穴源源不断地传输进助 FeOOH 层, 有效地与光生电子隔绝, 减少了 BiVO_4 光阳极的光生电子空穴对复合. 但是, 由于助 FeOOH 催化剂层性能包括活性和稳定性都有很大的提升空间, 有必要再在 $\text{FeOOH}/\text{BiVO}_4$ 表面沉积一层具有优异催化产氧性能的 NiOOH , 作为进一步增强OER性能和降低起始电位的改进手段^[13]. 相较于直接使用 NiOOH 作为助催化剂的 $\text{NiOOH}/\text{BiVO}_4$, $\text{NiOOH}/\text{FeOOH}/\text{BiVO}_4$ 在保持 BiVO_4 较高光电转化效率的同时, 获得了极低的起始电位(接近 BiVO_4 在空穴捕获剂下测试的结果)^[13]. 直接使用 NiOOH 作为助催化层的 $\text{NiOOH}/\text{BiVO}_4$, 虽然有较低的起始电位, 但由于缺乏空穴富集层引起的电子空穴对复合等问题, 其光电流密度衰减明显^[13]. 但是, $\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$ 作为一种双层电催化剂, 本身合成步骤较多而限制了其应用. 因此, 找到一种合成简易、成本低廉的助催化剂成为 BiVO_4 光阳极研究的迫切需求. NiFeO_x 作为助催化剂目前被广泛应用于 BiVO_4 与其他光阳极的研究中, 其不仅催化性能接近 $\text{NiOOH}/\text{FeOOH}$, 而且具有合成步骤简单、成功率较高等优点^[55]. 类似的助催化剂还有 FeCoO_x . Wang等人^[60]通过

对 CoO_x 引入Fe掺杂,在 BiVO_4 表面合成含有氧空位缺陷的 FeCoO_x 助催化剂层(图5(a)).从 $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ 与 $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ 电极的计时电流曲线可知,在10 h的连续反应下,性能未发现明显衰减(图5(b))^[60].并且,由于 FeCoO_x 为p型半导体,与 BiVO_4 形成p-n结后,有效地促进了光生电子空穴对的分离、传输与表面产氧催化.其 Φ_{OX} 在1.23 V vs. RHE下达到了约90%(图5(c))^[60].

3.2 通过表面修饰提升催化产氧效率

表面处理 BiVO_4 光阳极是另一种廉价、简易的改进性能的措施.若能将性能进一步发展,相较于负载助催化剂,对 BiVO_4 光阳极进行表面处理以改进光电转换性能应该更适用于PEC在未来的规模化应用.近期,Meng等人^[61]报道了对 BiVO_4 光阳极进行简易的硼酸盐缓冲液处理的结果(图5(d)).通过在分子水平引入硼的修饰,增加了 BiVO_4 表面催化产氧活性位点,提升了 BiVO_4 的产氧效率,使其起始电位提前了250 mV,并在没有其他助催化剂的前提下,在1.23 V vs. RHE偏压下光电流密度达到了 3.5 mA cm^{-2} (图5(e))^[61].另一方面,Gao和Wang^[56]利用恒电位光极化法在 BiVO_4 表面原位引入大量的氧空位缺陷,在电极使用过程中,电解液或

空气中的氧又重新填补上该氧缺陷,获得了一种非晶态的 BiVO_4 表面钝化层.这种非晶态的表面钝化层使该电极在没有使用助催化剂的前提下,起始电位达到了0.23 V vs. RHE,并在1.23 V vs. RHE的偏压下,光电流密度达到了 4.6 mA cm^{-2} ^[56].同时,这种引入表面氧空位缺陷与重新钝化的方法还提供了很强的“自愈”性,拥有超过100 h的光稳定性,对今后 BiVO_4 光阳极的成本降低乃至大面积应用具有指导意义^[56].

4 总结与展望

随着 BiVO_4 作为典型的光阳极被科学界广泛研究,目前世界范围内所制备的高性能 BiVO_4 光电极在高电压(1.23 V vs. RHE)下的光电流密度已达到较高水平,尤其是许多见诸报道的 Φ_{sep} 与 Φ_{OX} 均已突破90%,稳定性也相当出色.这些可喜的进展来自对 BiVO_4 光电极的光电化学水分解等基础科学问题的深入研究.但是,由于 BiVO_4 光电极在低电压区间(0.2~0.6 V vs. RHE)的光电流密度仍然较低,导致ABPE仍然较低(1%~2.5%),因此,距离PEC分解水的规模化应用仍然较远,巨大的潜力仍然有待被开发.展望未来,进一步提升 BiVO_4 光电极的PEC分解水能力可以聚焦于以下3个方面:(1)改进

图 5 (网络版彩色) BiVO_4 光阳极催化效率的提升. (a) $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ 光阳极的TEM图^[60]; (b) $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ 与 $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ 光阳极在AM 1.5 G 辐射下与1.23 V vs. RHE偏压下的计时光电流密度曲线^[60]; (c) $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ 、 $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ 与 BiVO_4 光阳极的催化效率与外加电压曲线^[60]; (d) B- BiVO_4 光阳极示意图^[61]; (e) B- BiVO_4 与 BiVO_4 光阳极的 J - V 曲线^[61]

Figure 5 (Color online) Enhancement of catalytic efficiency of BiVO_4 photoanode. (a) TEM image of the $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ photoanode^[60]; (b) time dependent photocurrent density curves at 1.23 V versus RHE under AM 1.5 G illumination of the $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$ and $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ photoanodes^[60]; (c) catalytic efficiency versus applied potential curves of the $\text{FeCoO}_x/\text{BiVO}_4$, $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ and BiVO_4 photoanodes^[60]; (d) schematic diagram showing the B- BiVO_4 photoanode preparation^[61]; (e) J - V curves of BiVO_4 and B- BiVO_4 photoanodes^[61]

BiVO₄光电极,使其拥有更强的吸光能力与更宽的吸光范围,从而提高LHE和 J_{abs} ; (2) 通过材料和结构设计,努力在更低的偏压下达到更高的 Φ_{sep} 与 Φ_{ox} ,从而使ABPE获得总体提升; (3) 通过合理设计构建以BiVO₄光电极为主体的高性能光电化学分解水器件,包括串联光阴极或太阳能电池形成分解水反应器,从而摆脱对外接电压的依赖. 随着量子点、纳米线、二维材料、金属有机框架材料、卤化钙钛矿材料、单原子催

化剂等光子学、光电子学、材料学等领域展现出来的无限可能性^[62-67],其巧妙应用于BiVO₄光电极将会进一步释放BiVO₄光电极的潜力. 当然, BiVO₄光电极不一定是最终的PEC大规模应用方案,新的光电极探索会在相当一段时间内一直在路上. 无论如何,基于研究BiVO₄光电极典型的实践、结论及其上升和推广,将会为下一代革命性的清洁能源所需要的光电化学电极的开拓指明方向.

参考文献

- Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 338–344
- Sivula K, van de Krol R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15010
- Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—A critical review. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 731–759
- Fan W, Zhang B, Wang X, et al. Efficient hydrogen peroxide synthesis by metal-free polyterthiophene via photoelectrocatalytic dioxygen reduction. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 238–245
- Gan J, Lu X, Tong Y. Towards highly efficient photoanodes: Boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. *Nanoscale*, 2014, 6: 7142–7164
- Lu X, Xie S, Yang H, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7581–7593
- Shi X, Choi I Y, Zhang K, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. *Nat Commun*, 2014, 5: 4775
- Abdi F F, Han L, Smets A H M, et al. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nat Commun*, 2013, 4: 2195
- Takata T, Jiang J, Sakata Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature*, 2020, 581: 411–414
- Wang H, Xia Y, Li H, et al. Highly active deficient ternary sulfide photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Nat Commun*, 2020, 11: 3078
- Abdi F F, Berglund S P. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes. *J Phys D-Appl Phys*, 2017, 50: 193002
- Tolod K, Hernández S, Russo N. Recent advances in the BiVO₄ photocatalyst for sun-driven water oxidation: Top-performing photoanodes and scale-up challenges. *Catalysts*, 2017, 7: 13
- Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science*, 2014, 343: 990–994
- L Formal F, Têtreault N, Cornuz M, et al. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers. *Chem Sci*, 2011, 2: 737–743
- Park Y, McDonald K J, Choi K S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2321–2337
- Luo W, Yang Z, Li Z, et al. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4046–4051
- Qiu W, Huang Y, Tang S, et al. Thin-layer indium oxide and cobalt oxyhydroxide cobalt-modified BiVO₄ photoanode for solar-assisted water electrolysis. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 17150–17159
- Kuang Y, Jia Q, Nishiyama H, et al. A front-illuminated nanostructured transparent BiVO₄ photoanode for >2% efficient water splitting. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501645
- Ye K H, Chai Z, Gu J, et al. BiOI-BiVO₄ photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p-n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics. *Nano Energy*, 2015, 18: 222–231
- Xu H, Fan W, Zhao Y, et al. Amorphous iron (III)-borate decorated electrochemically treated-BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128480
- Ye K H, Wang Z, Gu J, et al. Carbon quantum dots as a visible light sensitizer to significantly increase the solar water splitting performance of bismuth vanadate photoanodes. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 772–779
- Resasco J, Zhang H, Kornienko N, et al. TiO₂/BiVO₄ nanowire heterostructure photoanodes based on type II band alignment. *ACS Cent Sci*, 2016, 2: 80–88
- Rao P M, Cai L, Liu C, et al. Simultaneously efficient light absorption and charge separation in WO₃/BiVO₄ core/shell nanowire photoanode for

- photoelectrochemical water oxidation. *Nano Lett*, 2014, 14: 1099–1105
- 24 Qiu Y, Liu W, Chen W, et al. Efficient solar-driven water splitting by nanocone BiVO₄-perovskite tandem cells. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501764
 - 25 Xu S, Fu D, Song K, et al. One-dimensional WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Chem Eng J*, 2018, 349: 368–375
 - 26 Zhao X, Hu J, Chen S, et al. An investigation on the role of W doping in BiVO₄ photoanodes used for solar water splitting. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 9: 8860–8870
 - 27 Zhong D K, Choi S, Gamelin D R. Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by “Co-Pi” catalyst-modified W: BiVO₄. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18370–18377
 - 28 Zhong X, He H, Yang M, et al. In³⁺-doped BiVO₄ photoanodes with passivated surface states for photoelectrochemical water oxidation. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10456–10465
 - 29 Ye K H, Yu X, Qiu Z, et al. Facile synthesis of bismuth oxide/bismuth vanadate heterostructures for efficient photoelectrochemical cells. *RSC Adv*, 2015, 5: 34152–34156
 - 30 Grigioni I, Stampelcoskie K G, Jara D H, et al. Wavelength-dependent ultrafast charge carrier separation in the WO₃/BiVO₄ coupled system. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1362–1367
 - 31 Wang G, Ling Y, Lu X, et al. Computational and photoelectrochemical study of hydrogenated bismuth vanadate. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10957–10964
 - 32 Tian Z, Zhang P, Qin P, et al. Novel black BiVO₄/TiO_{2-x} photoanode with enhanced photon absorption and charge separation for efficient and stable solar water splitting. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901287
 - 33 Kim T W, Ping Y, Galli G A, et al. Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting. *Nat Commun*, 2015, 6: 8769
 - 34 Tang D, Zhang H, Huang H, et al. Carbon quantum dots enhance the photocatalytic performance of BiVO₄ with different exposed facets. *Dalton Trans*, 2013, 42: 6285–6289
 - 35 Nan F, Kang Z, Wang J, et al. Carbon quantum dots coated BiVO₄ inverse opals for enhanced photoelectrochemical hydrogen generation. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 153901
 - 36 Tang S, Qiu W, Xiao S, et al. Harnessing hierarchical architectures to trap light for efficient photoelectrochemical cells. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 660–684
 - 37 Qiu Y, Leung S F, Zhang Q, et al. Efficient photoelectrochemical water splitting with ultrathin films of hematite on three-dimensional nanophotonic structures. *Nano Lett*, 2014, 14: 2123–2129
 - 38 Zhang H, Zhou W, Yang Y, et al. 3D WO₃/BiVO₄/cobalt phosphate composites inverse opal photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Small*, 2017, 13: 1603840
 - 39 Xiao S, Hu C, Lin H, et al. Integration of inverse nanocone array based bismuth vanadate photoanodes and bandgap-tunable perovskite solar cells for efficient self-powered solar water splitting. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19091–19097
 - 40 Li R, Zhang F, Wang D, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nat Commun*, 2013, 4: 1432
 - 41 Xiao S, Chen H, Yang Z, et al. Origin of the different photoelectrochemical performance of mesoporous BiVO₄ photoanodes between the BiVO₄ and the FTO side illumination. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 23350–23357
 - 42 Huang M, Li C, Zhang L, et al. Twin structure in BiVO₄ photoanodes boosting water oxidation performance through enhanced charge separation and transport. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802198
 - 43 Han H S, Shin S, Kim D H, et al. Boosting the solar water oxidation performance of a BiVO₄ photoanode by crystallographic orientation control. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1427
 - 44 Pasumarthi V, Liu T, Dupuis M, et al. Charge carrier transport dynamics in W/Mo-doped BiVO₄: First principles-based mesoscale characterization. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3054–3065
 - 45 Xie S, Zhai T, Zhu Y, et al. NiO decorated Mo:BiVO₄ photoanode with enhanced visible-light photoelectrochemical activity. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 4820–4827
 - 46 Lakey P S J, George I J, Baeza-Romero M T, et al. Organics substantially reduce HO₂ uptake onto aerosols containing transition metal ions. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 1421–1430
 - 47 Zhao X, Hu J, Chen S, et al. An investigation on the role of W doping in BiVO₄ photoanodes used for solar water splitting. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 13637–13645
 - 48 Wang S, He T, Chen P, et al. *In situ* formation of oxygen vacancies achieving near-complete charge separation in planar BiVO₄ photoanodes. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001385
 - 49 Qiu W, Xiao S, Ke J, et al. Freeing the polarons to facilitate charge transport in BiVO₄ from oxygen vacancies with an oxidative 2D precursor.

- [Angew Chem Int Edit](#), 2019, 58: 19087–19095
- 50 Zhong M, Hisatomi T, Kuang Y, et al. Surface modification of CoO_x loaded BiVO_4 photoanodes with ultrathin p-type NiO layers for improved solar water oxidation. [J Am Chem Soc](#), 2015, 137: 5053–5060
- 51 Su J, Guo L, Bao N, et al. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting. [Nano Lett](#), 2011, 11: 1928–1933
- 52 Li C, Wang S, Wang T, et al. Monoclinic porous BiVO_4 networks decorated by discrete g- C_3N_4 nano-islands with tunable coverage for highly efficient photocatalysis. [Small](#), 2014, 10: 2783–2790
- 53 Zhang K, Jin B, Park C, et al. Black phosphorene as a hole extraction layer boosting solar water splitting of oxygen evolution catalysts. [Nat Commun](#), 2019, 10: 2001
- 54 Chang X, Wang T, Zhang P, et al. Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p-n heterojunction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ photoanodes. [J Am Chem Soc](#), 2015, 137: 8356–8359
- 55 Ye K H, Li H, Huang D, et al. Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering. [Nat Commun](#), 2019, 10: 3687
- 56 Gao R T, Wang L. Stable cocatalyst-free BiVO_4 photoanodes with passivated surface states for photocorrosion inhibition. [Angew Chem Int Edit](#), 2020, 59: 23094–23099
- 57 Ma Y, Kafizas A, Pendlebury S R, et al. Photoinduced absorption spectroscopy of CoPi on BiVO_4 : The function of CoPi during water oxidation. [Adv Funct Mater](#), 2016, 26: 4951–4960
- 58 Bai S, Chu H, Xiang X, et al. Fabricating of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction based photoanode modified with NiFe-LDH nanosheets for efficient solar water splitting. [Chem Eng J](#), 2018, 350: 148–156
- 59 Wang Q, Niu T, Lei W, et al. NiFe layered double-hydroxide nanoparticles for efficiently enhancing performance of BiVO_4 photoanode in photoelectrochemical water splitting. [Chin J Catal](#), 2018, 39: 613–618
- 60 Wang S, He T, Yun J, et al. New iron-cobalt oxide catalysts promoting BiVO_4 films for photoelectrochemical water splitting. [Adv Funct Mater](#), 2018, 28: 1802685
- 61 Meng Q, Zhang B, Fan L, et al. Efficient BiVO_4 photoanodes by postsynthetic treatment: Remarkable improvements in photoelectrochemical performance from facile borate modification. [Angew Chem Int Edit](#), 2019, 58: 19027–19033
- 62 Zhou T, Chen S, Li L, et al. Carbon quantum dots modified anatase/rutile TiO_2 photoanode with dramatically enhanced photoelectrochemical performance. [Appl Catal B-Environ](#), 2020, 269: 118776
- 63 Chen H M, Chen C K, Liu R S, et al. A new approach to solar hydrogen production: A ZnO-ZnS solid solution nanowire array photoanode. [Adv Energy Mater](#), 2011, 1: 742–747
- 64 Zheng H, Lu Y, Ye K H, et al. Atomically thin photoanode of InSe/graphene heterostructure. [Nat Commun](#), 2021, 12: 91
- 65 Yang H, Bright J, Kasani S, et al. Metal-organic framework coated titanium dioxide nanorod array p-n heterojunction photoanode for solar water-splitting. [Nano Res](#), 2019, 12: 643–650
- 66 Rao H S, Li W G, Chen B X, et al. *In situ* growth of 120 cm^2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite crystal film on FTO glass for narrowband-photodetectors. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1602639
- 67 Ramalingam V, Varadhan P, Fu H C, et al. Heteroatom-mediated interactions between ruthenium single atoms and an MXene support for efficient hydrogen evolution. [Adv Mater](#), 2019, 31: 1903841

Summary for “钨酸铋光电催化分解水的研究进展”

Recent progress of bismuth vanadate-based photoelectrocatalytic water splitting

Kai-Hang Ye^{1,2}, Tongxin Tang¹, Zhiting Liang¹, Hongbing Ji^{1,3}, Zhan Lin^{1*} & Shihe Yang^{2*}

¹ Guangzhou Key Laboratory of Clean Transportation Energy Chemistry, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

² Guangdong Key Lab of Nano-Micro Material Research, School of Chemical Biology and Biotechnology, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China;

³ Fine Chemical Industry Research Institute, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

* Corresponding authors, E-mail: zhanlin@gdut.edu.cn; chsyang@pku.edu.cn

With increasing energy demands and ever-growing environmental concerns, solar energy and hydrogen energy have attracted worldwide attention. In particular, hydrogen energy not only has a high energy density, but also is clean, renewable, and carbon-free, when compared with primary energy sources such as coal, oil, and natural gas and secondary energy sources such as coal gas, petrol, and diesel. Photoelectrocatalytic (PEC) water splitting for hydrogen generation is a process in which a PEC cell containing photoelectrodes and electrolyte is used to split water into hydrogen and oxygen by solar energy. Therefore, PEC water splitting is one of the ideal ways to convert and store solar energy to hydrogen energy in terms of chemical bond energy. In a PEC cell, the photoanode is commonly based on n-type semiconductors and the photocathode based on p-type semiconductors. The efficiency of a PEC cell is determined by performance of these photoelectrodes interfaced with the electrolyte. However, because the oxygen evolution reaction on the photoanode is kinetically sluggish involving four electrons and the valence band maximum of photoanodes must be more positive than 1.23 V versus reversible hydrogen electrode, suitable n-type semiconductors are quite few for this purpose, limiting the common photoanodes to low efficiencies for PEC water splitting. In recent years, the bismuth vanadate photoanode has attracted great attention due to its relatively high theoretical maximum photocurrent density ($\approx 7 \text{ mA cm}^{-2}$) and suitable band structure for water splitting, compared with other traditional photoanodes such as titanium dioxide, tungsten oxide, and zinc oxide. Extensive efforts have been made to unleash the full potential of the bismuth vanadate photoanode for PEC water splitting. In this mini review, we survey and analyze the design ideas and synthesis methods of high-performance bismuth vanadate photoanodes by looking back at the research progress made over the past few years on improving the light harvesting efficiency, photo-generated carrier separation efficiency and surface oxygen evolution efficiency of bismuth vanadate photoanodes. The strategies for improving the efficiencies of the bismuth vanadate photoanodes include defect state introduction, crystal facet and morphology control, and heterojunction engineering. Among the strategies, a single one, such as the defect state introduction, may enhance efficiencies of several processes (e.g., photo-generated carrier separation efficiency and surface oxygen evolution efficiency) of bismuth vanadate at the same time, but sometimes, it may enhance the efficiency of one process but degrade the efficiencies of others for the bismuth vanadate photoanode. Thus, how to comprehensively consider the cooperative mechanism to enhance the efficiencies of all the processes involved in PEC water splitting is the key to obtaining high performance bismuth vanadate photoanodes. At present, bismuth vanadate-based photoanodes have exhibited an extremely high photocurrent density and photo-generated carrier separation efficiency at higher bias voltage (over 5 mA cm^{-2} at 1.23 V versus reversible hydrogen electrode with over 90% photo-generated carrier separation efficiency), but the light reflection of bismuth vanadate-based photoanodes makes it unable to reach the theoretical maximum photocurrent density ($\approx 7 \text{ mA cm}^{-2}$). Moreover, the efficiencies of bismuth vanadate-based photoanodes at low bias voltages are still too low. Therefore, the future development direction should be to obtain higher photocurrent density at a lower voltage, and increase the absorption efficiency and wavelength range of bismuth vanadate to reach the theoretical photocurrent density and beyond. Although bismuth vanadate photoanodes are not necessarily the final large-scale application scheme of PEC water splitting in the future, their studies will help to provide guidelines for searching new high-performance photoanode materials.

photoelectrocatalytic, water splitting, bismuth vanadate, photoanode

doi: [10.1360/TB-2021-0238](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0238)