



BiVO_4 的制备方法及其POMs/ BiVO_4 和MOFs/ BiVO_4 复合催化剂的光催化性能研究进展

姚华, 马雯雯*, 杨林蛟, 孔莲*, 梁可心, 李东, 赵震*

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: mwwbhu@sina.com; konglian0907@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-12-09; 网络版发表日期: 2025-02-08

国家自然科学基金青年科学基金(编号: 22202136)、国家自然科学基金面上项目(编号: 22472107)、辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(编号: 20240357)和辽宁省基本科研平台建设项目一般项目(LJ202410166037)资助

摘要 钒酸铋(BiVO_4)具有带隙窄、光稳定性高、毒性低、绿色环保等优点, 已经成为了一种光响应良好的催化剂. 但是, BiVO_4 的电子-空穴复合速度快, 使得 BiVO_4 的光催化活性低, 限制了它的应用. 近些年来, 科研人员在合成方法的改进和催化剂结构的调变等方面, 做了很多工作来抑制 BiVO_4 电子-空穴复合. 本文主要综述了 BiVO_4 催化剂的合成方法, 以及多金属氧酸盐(POMs)/ BiVO_4 和金属-有机框架(MOFs)/ BiVO_4 复合催化剂在光催化降解有机污染物、光电催化分解水和光催化氧化脱硫等性能的研究进展情况. 同时, 对 BiVO_4 类催化剂的研究现状和前景进行了总结和展望, 为后续 BiVO_4 类催化剂的研究提供了理论基础.

关键词 BiVO_4 , 多金属氧酸盐, 金属-有机框架, 光催化降解污染物, 光电催化水分解, 光催化氧化脱硫

1 引言

随着工业的快速发展, 人们生活水平的不断提高, 能源短缺和环境污染问题也随之而来. 如大气污染、噪声污染、水污染等. 大气污染主要是由向空气中排放的氮氧化物、硫氧化物以及粉尘等造成的. 这些物质不仅会造成酸雨, 破坏生态平衡, 影响社会的可持续发展, 而且会形成雾霾, 降低空气的质量, 威胁人类的身体健康. 因此, 解决环境污染问题是目前人们的首要任务. 光催化技术本身无污染, 而且可以将太阳能转化为化学能, 它能低成本解决环境污染问题和能源短缺问题. 所以, 光催化技术在近些年引起了研究人员

的广泛关注^[1~7].

钒酸铋(BiVO_4)是一种优良的可见光驱动半导体光催化剂, 具有生产成本低、毒性低、光稳定性高、抗光腐蚀性好、带隙窄、对可见光响应良好等优点, 被证实是非常有前景的催化材料. 所以, 近些年, BiVO_4 类材料引起了研究人员的广泛关注. 如图1a~c所示^[8], BiVO_4 在自然界中有三种晶型, 分别是单斜白钨矿结构(sm- BiVO_4)、四方白钨矿结构(st- BiVO_4)和四方锆石结构(zt- BiVO_4). 带隙宽度分别为2.40、2.34和2.90 eV^[9~11]. 图1d展示了四方晶相和单斜晶相的能带结构^[10]. 如图1e所示, 在397~497℃下, zt- BiVO_4 可以向sm- BiVO_4 转换, 而st- BiVO_4 和sm- BiVO_4 可以在

引用格式: Yao H, Ma W, Yang L, Kong L, Liang K, Li D, Zhao Z. Research progress on synthesis methods of BiVO_4 and photocatalytic properties of POMs/ BiVO_4 and MOFs/ BiVO_4 composite catalysts. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 565–611, doi: 10.1360/SSC-2024-0208

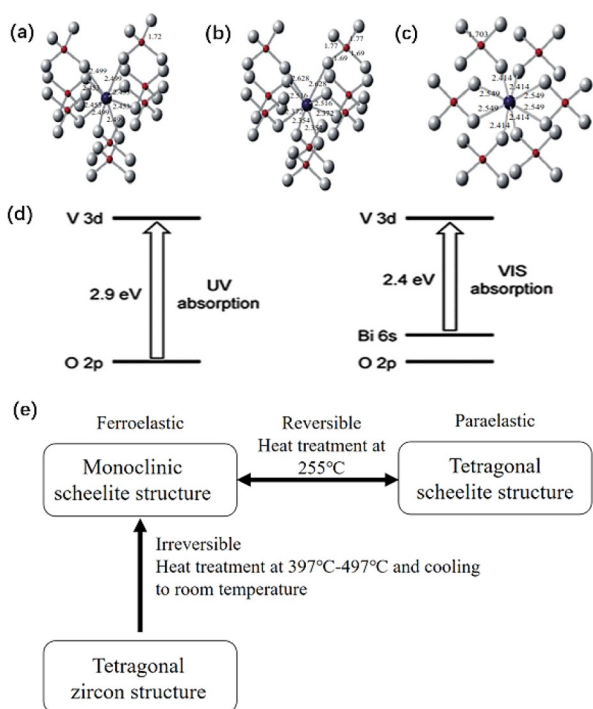


图1 (网络版彩图) (a) 四方白钨矿结构; (b) 单斜白钨矿结构; (c) 四方锆石结构; (d) 四方晶相和单斜晶相的能带结构; (e) BiVO₄的相变过程^[8,10]

Figure 1 (Color online) Band structure of (a) tetragonal scheelite, (b) monoclinic scheelite, and (c) tetragonal zircon. (d) Tetragonal and monoclinic phases. (e) Phase transition process of BiVO₄ ^[8,10].

255℃下发生可逆相变^[12]。其中, sm-BiVO₄的光催化活性较好。这是由于sm-BiVO₄的带隙宽度为2.4 eV, 其在紫外光区和可见光区($\lambda \geq 420$ nm)都有吸收带, 而zt-BiVO₄主要在紫外光区(300< λ <380 nm)存在吸收带。这是因为6s²轨道上的Bi³⁺的孤对电子导致Bi-O产生部分形变造成的。sm-BiVO₄在可见光区的吸收主要是借助电子从Bi_{6s}轨道或Bi_{6s}与O_{2p}的杂化轨道迁移至V₃轨道。zt-BiVO₄在紫外光区的吸收主要借助由O_{2p}轨道迁移至V₃轨道。在波长为450 nm的情况下, sm-BiVO₄的产O₂的量子效率为9%。

早在1998年, Kudo等人^[13]就报道了在含有Ag⁺或Fe³⁺的水溶液中, 以Ag⁺或Fe³⁺作为电子捕获剂, 在可见光照射下, 可以消耗BiVO₄导带(CB)上的光生电子以促进光解水析O₂。然而, BiVO₄光生载流子分离效率低, 重合速度快限制了其在光催化技术的进一步应用。过去的几十年里, 大量的工作集中于采用不同的改性方法提高BiVO₄的光催化活性, 包括过渡金属离子取

代、金属或非金属离子掺杂、形成复合材料等。其中, 将BiVO₄与其他材料复合是改善其电子-空穴对分离的有效策略之一。例如, 采用多金属氧酸盐(POMs)或金属-有机框架(MOFs)等材料与BiVO₄复合形成POMs/BiVO₄或MOFs/BiVO₄复合材料, 此类材料不仅能够提高电子转移效率, 而且能够增大材料比表面积, 进而提高其活性。

金属有机框架材料(MOFs)是一类由有机配体与无机金属配位自组装形成的具有规则网状二维或三维框架结构的周期性多孔材料^[14~16]。1994年, Fujita等人^[17]将Cd²⁺与4,4'-联吡啶有机配体合成了具有网状结构的配位聚合物[Cd(4,4'-bpy)₂](NO₃)₂。1995年, Yaghi^[18]通过水热法制备了首个具有金刚石型的MOF材料Cu(4,4'-bpy)_{1.5}·NO₃(H₂O)_{1.25}。此后, MOFs材料在各个领域的应用得到了快速发展, 目前已经在化学、环境、能源等领域被广泛应用。将MOFs材料与BiVO₄复合能够增加材料的比表面积, 同时也能够有效抑制电子和空穴的复合^[19], 提高催化剂的光催化效率。

1826年, J. Berzerius成功合成了第一个杂多酸(NH₄)₃PMo₁₂O₄₀·H₂O。此后, 多酸化学就引起了研究热潮^[20]。多酸是一类由具有d⁰或d¹电子构型的金属离子构成, 并由氧原子桥连而成的过渡金属氧化物团簇。作为典型的半导体材料, 其具有良好的氧化还原性能、稳定的化学性以及优异的光催化性能等优点, 在质子传导和电化学等领域有着非常广阔的应用前景^[21,22]。而且, 在氧化还原反应过程中多酸能够保持其结构的完整性, 并且它可以捕获光照半导体产生的光生电子, 并将电子转移到邻近价带(VB)上^[19,23]。目前, 多酸最常见的结构类型有Keggin型、Dawson型、Lindqvist型、Anderson型、Silverton型和Waghu型结构, 如图2所示。宋春丽等人^[24]制备了POMs与BiVO₄的复合材料, 发现与POMs复合后, 可以通过转移电子来抑制电子-空穴的复合, 从而显著提高BiVO₄的光催化性能。

本文重点介绍了近些年来BiVO₄催化剂的常用制备方法, 如水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、静电纺丝法等。根据目前文献的报道, POMs/BiVO₄或MOFs/BiVO₄复合催化剂在光催化领域的研究主要集中于降解有机污染物、催化分解水、传感器以及催化氧化脱硫等方面。其中, 大量报道集中于光催化降解有机污染物和分解水的研究, 并且取得了一系列突破性的成果。

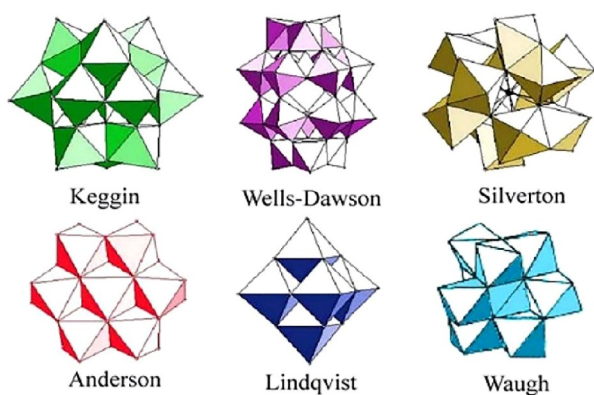


图 2 (网络版彩图)常见的多酸结构

Figure 2 (Color online) Common structures of POMs.

因此, 本文在这两部分内容综述较多. 而 BiVO_4 在光催化氧化脱硫领域的应用目前报道的较少, 本课题组正致力于 BiVO_4 异质结复合催化剂的光催化脱硫性能研究. 所以, 本文对POMs/ BiVO_4 和MOFs/ BiVO_4 在光催化氧化脱硫应用的综述内容较少. 最后, 对 BiVO_4 类催化剂在光催化领域的现状与前景进行了总结和展望.

2 BiVO_4 制备方法研究进展

不同的合成方法对 BiVO_4 的晶相和形貌有很大影响. 目前, 合成 BiVO_4 常用的方法有水热法^[25]、高温固相法^[26]、溶胶-凝胶法^[27]、共沉淀法^[28]等.

2.1 水热法

通过水热法可以在高温高压条件下制备出结晶性能优异的材料. 在常规的水热法过程中, 将金属盐、有机配体和溶剂按照一定的比例混合, 置于高压反应釜内, 在一定温度下进行反应. 由水热法可以得到晶相和形貌可调的 BiVO_4 , 其晶相主要是单斜相或四方相, 形貌一般为纳米线状或棒状^[29,30]. 由于水热法产率高、操作简便, 通过改变溶液pH、模板剂、反应温度等反应条件, 可以较容易地调控样品的晶相和形貌^[22].

首先, 通过调节前驱液pH可以调控 BiVO_4 的晶相和形貌. 如图3所示, Zhang课题组^[31]将前驱液pH控制在3.8时, 得到的 BiVO_4 为纯四方相, BiVO_4 形貌为光滑的球形(图3a); 随着pH值逐渐增大, 单斜相开始出现, 单斜相含量低于50%时, BiVO_4 形貌仍以光滑的球形形貌为主, 但已经含有一些片状形态(图3b). pH值继

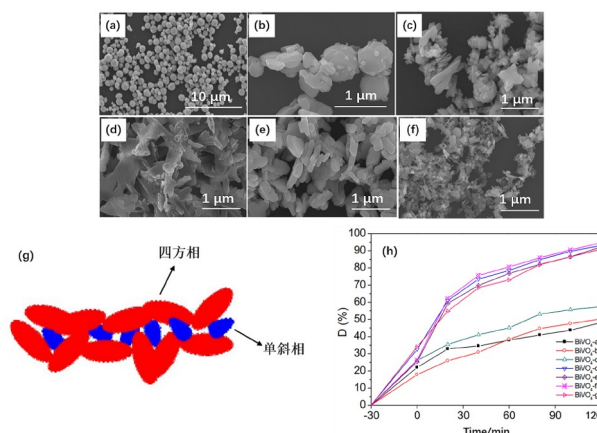


图 3 (网络版彩图)不同pH条件下得到的 BiVO_4 的扫描电镜(SEM)照片: (a) pH=3.8; (b) pH=4.3; (c) pH=4.7; (d) pH=5.2; (e) pH=5.5; (f) pH=8.5. (g) 四方相 BiVO_4 和单斜相 BiVO_4 的交联结构示意图和(h)在可见光照射下降解MB的光催化活性^[31] (BiVO_4 -a: pH=3.8; BiVO_4 -b: pH=4.0; BiVO_4 -c: pH=4.3; BiVO_4 -d: pH=4.7; BiVO_4 -e: pH=5.2; BiVO_4 -f: pH=5.5; BiVO_4 -g: pH=8.5)

Figure 3 (Color online) SEM images of BiVO_4 obtained under different pH conditions: (a) pH=3.8; (b) pH=4.3; (c) pH=4.7; (d) pH=5.2; (e) pH=5.5; (f) pH=8.5. (g) Schematic diagram of the cross-linking structure of tetragonal BiVO_4 and monoclinic BiVO_4 . (h) Degradation of the photocatalytic activity of MB under visible light irradiation ^[31] (BiVO_4 -a: pH=3.8; BiVO_4 -b: pH=4.0; BiVO_4 -c: pH=4.3; BiVO_4 -d: pH=4.7; BiVO_4 -e: pH=5.2; BiVO_4 -f: pH=5.5; BiVO_4 -g: pH=8.5).

续增大, 球形形状的颗粒越来越少, 片状越来越多; 当单斜相比例达到60%以上时, 球形颗粒与片状相互连接在一起, 形成花瓣状(图3c, d). 此时, 在表面区域也出现了表面缺陷, 其形成机制如图3g所示, 随着单斜相比例的增加, BiVO_4 的表面发生了变化, 两者相互连接在一起, 达到了稳定状态. 当单斜相占比达到90%以上时, 四方相粒子和单斜相粒子就聚集成层状结构(图3e). pH为8.5时, BiVO_4 为纯单斜相, 形貌为片状(图3f). 由此可以得出, 酸性环境下, 有利于四方相 BiVO_4 的形成, 其形貌为球状; 碱性环境下, 有利于单斜相的形成, 形貌为片状. 评估了不同催化剂在紫外光下降解亚甲基蓝(MB)的光降解率(图3h). 结果表明, pH为3.8和4.3时, 得到的 BiVO_4 催化剂光降解率较低, 120 min内, 分别为48.1%和57.3%. pH为4.7、5.2、5.5和8.5时, BiVO_4 催化剂表现出了相似且良好的光催化活性, 光降解率在120 min内分别为93.1%、92.1%、94.7%和90.9%. 通过紫外-漫反射表征测试, 这些样品都对可见光有良好响应, 其中, pH=5.5的样品表现最优, 所以其

光催化性能最佳. 虽然混合相的BiVO₄光催化剂, 其吸附能力较小, 带隙较大, 但其催化活性仍高于纯相的BiVO₄催化剂. 这可能是当晶相为四方相和单斜相的混相时, 四方相的BiVO₄粒子可以成为电子陷阱, 促进电子-空穴的分离, 并随即将捕获的电子转移到BiVO₄表面的电子接受体中, 形成活性物种O₂⁻和·OH, 分解MB分子, 空穴则还存在BiVO₄的价带中. 所以, 电子从四方相向单斜相转移有利于抑制电子-空穴复合, 从而提高光催化活性.

郭佳等人^[32]也通过调节前驱液的pH改变反应过程中的界面张力, 从而调节纳米晶生长界面. 如图4所示, 当前驱液pH为2时, 得到产物长约450 nm, 宽约350 nm的片状BiVO₄ (图4a). 当前驱液pH为4时, 得到了长约400 nm, 宽约180 nm的片状BiVO₄ (图4b). pH为6时得到了立方体状, 边长约为300 nm (图4c). pH为8时得到的BiVO₄为棒状. 产物长约3 μm, 宽为380 nm (图4d). 所以可以推断, 通过金属氧化物的酸碱表面性质, 反应液pH值的改变会使沉淀表面的质子浓度发生变化, 进而改变界面张力. 反应过程中, 随着pH值逐渐增大, H⁺浓度逐渐减小, BiVO₄晶体表面的H⁺浓度不断改变, 导致各晶面的表面自由能差异较大, 高表面自由能的晶面生长速度较快, 所以引起晶体的各向异性生长, 得到了不同形貌的BiVO₄. 光催化性能研究发现, 在无光照和无催化剂的条件下, 对MB的降解率仅为3.1%和6.9%. 片状形貌的BiVO₄光催化性能最好. pH为2和4时, 4 h内对亚甲基蓝的降解率分别为92.0%和78.3%, pH为6和8时, 光降解率为59.5%和28.4% (图4e). 光降解率受比表面积的影响, pH为2和4时形成的

片状形貌比表面积为16.0和8.2 m² g⁻¹, pH为6时形成的立方体形貌的比表面积仅为3.7 m² g⁻¹, 比表面积越大, 越有助于有机物的吸附, 反应效率和速率也越大. 另一方面, 不同的pH条件也会引起催化剂带隙能的变化, 进而会影响光催化性能.

为了证明pH对形貌的影响, Li等人^[33]以K₆V₁₀O₂₈·9H₂O为钒源替代常用的偏钒酸铵, 通过水热法制备了不同形貌的单斜晶相的BiVO₄, 其形成机理如图5a所示. 根据Ostwald机制推断BiVO₄微球的形成机理, 首先BiVO₄前驱液在水热条件下, 形成BiVO₄单体, 从初始阶段的成核长成BiVO₄纳米颗粒, 随着pH逐渐变小, 纳米颗粒逐渐变小. Ostwald机制认为, 较小的颗粒被消耗并形成大的粒子. 在二次聚集时, 纳米颗粒的形成取决于它们的堆积排列. 如果聚集体外层的主要纳米粒子较大或堆积的较密集, 它们会选择中心的纳米粒子, 从而形成中空的结构. 所以, pH值为8和6时, 由于纳米颗粒太大而无法聚集在一起. 当pH为2时, 纳米颗粒由于足够小, 所以形成了微球形态. 这些结果证明前驱液的pH值影响最终产物的形态和粒径大小. 图5b~e显示了在不同pH条件下制备的BiVO₄样品的形貌. 从图中可以看出, pH=8时, BiVO₄样品为不规则颗粒. 当pH=6时, BiVO₄仍为颗粒, 但颗粒尺寸较小. pH降到4时, BiVO₄样品形态为微球形态, 并且球的壳层是由若干小的BiVO₄颗粒(100~300 nm)组成. 值得注意的是, 当pH为2时, 几乎所有的颗粒都聚集成了小球形颗粒, 没有别的形态, BiVO₄微球的平均直径约为5 μm, 可以清晰看到空心结构. 同时, 透射电子显微镜(TEM; 图5f, g)照片可看出, 中空结构的壳层由均匀的纳米颗

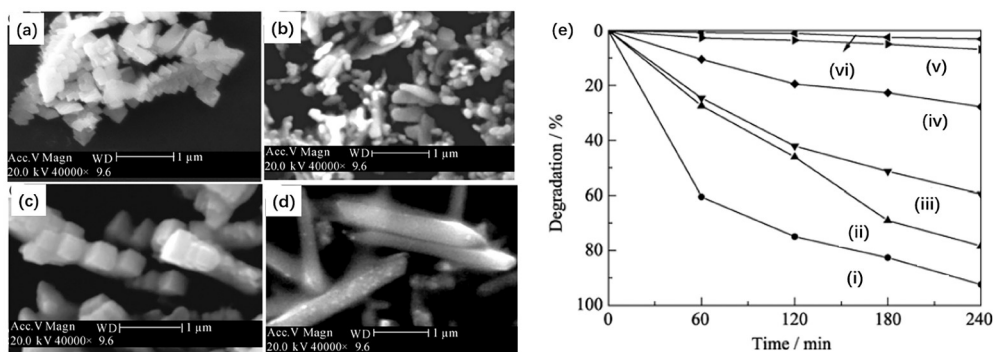


图4 (网络版彩图)不同pH制备条件下BiVO₄的SEM照片: (a) pH=2; (b) pH=4; (c) pH=6; (d) pH=8. (e) 不同 pH 反应液中制备BiVO₄的可见光催化性能((i): pH=2; (ii): pH=4; (iii): pH=6; (iv): pH=8; (v): 无催化剂; (vi): 无光照)^[32]

Figure 4 (Color online) SEM images of BiVO₄ under different pH: (a) pH=2; (b) pH=4; (c) pH=6; (d) pH=8. (e) Visible light catalytic performance of BiVO₄ prepared in different pH reaction solutions ((i): pH=2; (ii): pH=4; (iii): pH=6; (iv): pH=8; (v): no catalyst; (vi): no light) ^[32].

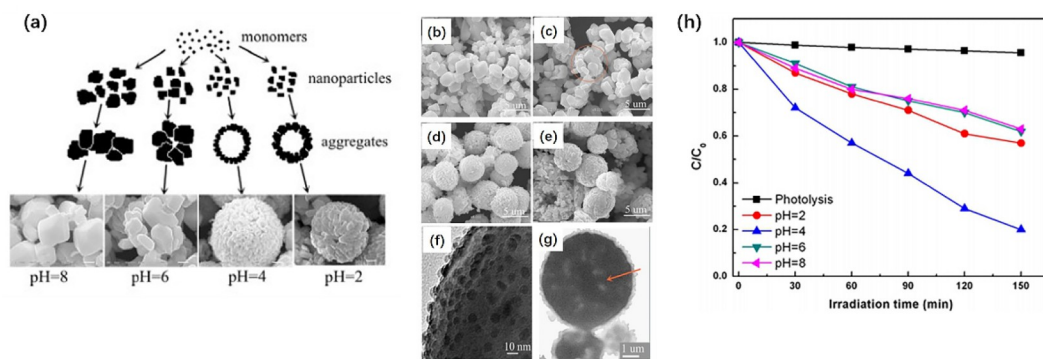


图5 (网络版彩图) (a) BiVO_4 微球样品的形成机理(SEM图中比例尺为1 μm)。不同pH制备条件下 BiVO_4 的SEM照片: (b) pH=8; (c) pH=6; (d) pH=4; (e) pH=2。pH=4时得到的 BiVO_4 的(f)高放大倍率和(g)低放大倍率TEM照片。 (h) BiVO_4 在不同pH值下对RhB的光催化降解效率^[33]

Figure 5 (Color online) (a) Formation mechanism of BiVO_4 microsphere samples (the scale bars in the SEM images are 1 μm). SEM images of BiVO_4 under different pH preparation conditions: (b) pH=8; (c) pH=6; (d) pH=4; (e) pH=2. (f) High magnification and (g) low magnification TEM images of BiVO_4 at pH=4. (h) Photocatalytic degradation efficiency of RhB by BiVO_4 at different pH values ^[33].

粒组成, 这与扫描电镜的结果一致。对上述不同pH的 BiVO_4 催化剂进行了光催化性能测试, 如图5h所示, pH为4时得到的 BiVO_4 催化剂光催化性能最好, 在150 min内, 降解罗丹明B (RhB)的效率达84.1%。pH为8、6、2时得到的 BiVO_4 催化剂对RhB的降解效率分别为35.6%、37.8%和42.7%。综上所述, 通过水热法可以制备出单斜相的 BiVO_4 空心微球, 并且通过调节不同的pH值, 可以控制其形貌。而且, 光催化性能测试也说明了单斜相的 BiVO_4 对RhB具有较好的催化活性。

在后续研究中, 于谦等人^[34]发现高温有利于 BiVO_4 单斜晶相的形成。如图6a所示, 在180℃下反应12 h, 任何pH条件下均可获得单斜晶相的 BiVO_4 。在150℃下, pH为1、3和5时, 制备的 BiVO_4 晶相为单斜相, pH为7和9时, BiVO_4 晶相为四方相。因此得出结论: 在高温下, 前驱液pH值对 BiVO_4 的晶型并无影响。在较低温度下, 前驱液的低pH有利于单斜晶相 BiVO_4 的形成。同时, 研究还发现, 反应过程中, 前驱液中的颗粒通过溶解再结晶、定向聚集自组装、熟化等一系列过程, 最终形成不同形貌的 BiVO_4 。如图6b所示, 将上述不同条件下制备的 BiVO_4 催化剂应用于MB的光降解上, 180℃、pH为5, 单斜晶相 BiVO_4 对MB的光降解率最高, 达到了99.4%。而150℃, pH为7和9时, 四方晶相 BiVO_4 的光降解率明显较差。通过一系列表征结果, 我们可以得出结论: 光催化活性跟晶体粒径有很大的关系, 粒径越大, 其反应速率常数越大, 180℃、pH为5, 单斜晶相的 BiVO_4 的粒径为35.4 nm, 粒径最大。因为晶

体的晶粒越大, 内部质点的排列更规则, 微观应变较小, 结晶度就越高, 光催化活性就越好。

Chen等人^[35]以碳酸钠为pH控制剂, 柠檬酸(CA)为螯合剂, 采用溶剂热法合成了形貌为红细胞状和树枝状的 BiVO_4 样品。研究发现, CA和pH控制剂对 BiVO_4 形貌都产生了很大影响。如图7a所示, 以CA为螯合剂得到的 BiVO_4 形貌为红细胞状, 大小分布均匀, 样品都是由相互聚集的小块儿组成, 该样品同时具有多孔结构和双凹结构。该多孔结构可以对污染物进行有效吸附, 并提高催化剂的集光性能, 促进光生-电子空穴的产生来提高光催化活性。为了探究CA的作用, 在不添加CA的条件下, 以碳酸钠为pH控制剂, BiVO_4 的形貌为表面光滑的树枝状结构(图7b), 与之前的样品形貌完全不同。这是因为CA是一种强螯合剂, 可以与金属离子形成稳定的配合物。形成的配合物与 VO_3^- 反应形成晶核, 然后生长成 BiVO_4 纳米粒子。而且, 水热过程中, NaCO_3 会分解产生 CO_2 气体, 以气泡的形式存在, 这些气泡可以作为软模板, BiVO_4 纳米颗粒在气泡表面周围聚集, 进一步生长成红细胞形貌。此外, CA也可以与特定的晶面结合来控制晶面的生长^[36]。通过在可见光下, 对MB溶液进行降解来评估不同形貌 BiVO_4 光催化剂的活性。结果表明, 以pH为控制剂、柠檬酸为螯合剂, 形貌为红细胞的 BiVO_4 光催化剂具有最好的降解效果。而形貌为光滑的树枝状结构的 BiVO_4 的降解效果最差。这说明了形貌对光催化活性起着关键作用。

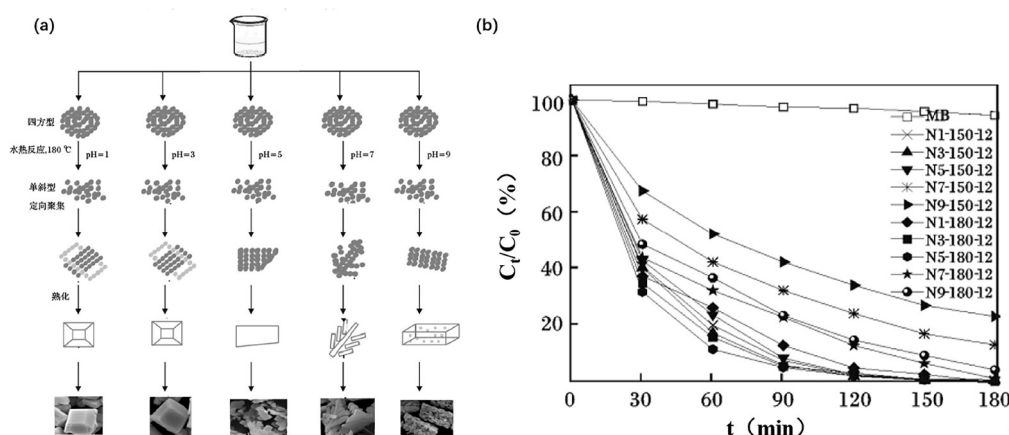


图 6 (网络版彩图) (a) 180℃时不同pH条件下得到不同形貌BiVO₄晶体的形成机理示意图. (b) 不同反应条件下BiVO₄光催化性能曲线(N5-180-12: pH=5、180℃、反应时间12 h)^[34]

Figure 6 (Color online) (a) The formation mechanism diagram of BiVO_4 crystals with different morphologies under different pH conditions at 180°C . (b) Photocatalytic performance curves of BiVO_4 under different reaction conditions (N5-180-12: pH=5, 180°C , reaction time 12 h) [34].

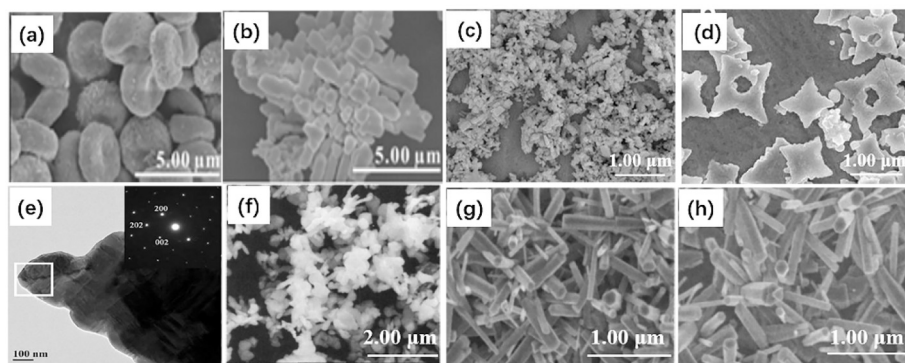


图 7 不同螯合剂制备的 BiVO_4 的SEM照片: (a) CA为螯合剂; (b) 碳酸钠为pH控制剂; (c) 无EDTA; (d) EDTA为螯合剂. (e) 星型产物表面放大的TEM图像(插图: 在标记区域的SAED图案). (f) 无PVP模板剂和(g, h) PVP为模板剂得到的 BiVO_4 的SEM照片^[35,37,38]

Figure 7 SEM images of BiVO_4 prepared by different chelating agents: (a) CA as chelating agent; (b) sodium carbonate as pH controller; (c) no EDTA; (d) EDTA as chelating agent. (e) Magnified TEM image of star product surface (inset: SAED pattern in marked area). (f) SEM images of BiVO_4 obtained by no PVP template agent and (g, h) PVP as template agent [35,37,38].

同样, 乙二胺四乙酸(EDTA)作为一种螯合剂也能够影响催化剂的形貌. Sun等人^[37]的研究发现, EDTA的加入与否以及EDTA与 Bi^{3+} 的摩尔比都会影响 BiVO_4 的形貌. 因为EDTA可以与 Bi^{3+} 形成稳定的Bi-EDTA配合物, 并且EDTA的加入控制了 BiVO_4 单体的成核和生长速率, 所以, 在反应体系中, 加入EDTA可以提供一个软生长过程, 让晶体生长符合Gibbs-Curie-Wulff定理所描述的固有晶体生长行为^[39]. 从图7c中可以看出, 不添加EDTA时, BiVO_4 的形貌多为无规则的小颗粒形态. 图7d为EDTA与 Bi^{3+} 的摩尔比为0.75:1时, BiVO_4 的

形貌为星形, 由此可见, EDTA的加入使得 BiVO_4 呈现出纳米管堆叠的星形. 在此条件下, EDTA不仅与 Bi^{3+} 形成稳定的配合物, 同时, 还作为一种封端剂, 影响晶面的生长, 进而使得形貌得以控制. 从TEM (图7e) 照片中可知, 星形产物是由边长约为100~300 nm的纳米片组成. 图7e放大的选区电子衍射图(SAED)证明了纳米片的单晶性质, 并证实了纳米片优先沿着(010)晶面方向生长. 同时, 从TEM和SAED结果可得知, 星形产物生长速度最快的方向是[101]. 沿[100]和[001]方向的生长比沿[101]方向的生长要慢. 根据Gibbs-Curie-

Wulff定理, 晶面的生长速率与相应晶面的原子密度成反比, 对于单斜 BiVO_4 , (010)晶面的原子密度大于(001)、(100)和(101)面, 因此, 沿[010]方向的生长比沿[001]、[100]和[101]方向的生长慢, 导致沿(010)晶面形成纳米片形态. 星形产物就是由这些纳米片堆积而成的. 而且, 解离的EDTA优先吸附在更密集的(010)晶面, 抑制了晶体沿[010]方向的生长, 进而增强了晶体沿着(010)晶面的各向异性生长. 由于(001)和(100)晶面的原子密度类似, 所以, [001]和[100]方向上的生长速度相似, 导致生成了星形晶体的准二次边. 当EDTA/Bi的比例增加时, 更多的EDTA分子会吸附在(010)以外的面, 造成三维晶体生长过慢, 而且, 由于EDTA在生长表面的吸附量增加, 不同方向的生长速度差异减小, 晶体会生长为形状规则的单晶. 所以, EDTA的表面吸附和本身晶体生长行为对晶体形貌起到了关键作用. 在其光催化性质应用中, 星形产物的 BiVO_4 光催化剂展现出了良好的光催化活性. 在可见光照射下, 25 min内, 对亚甲基蓝的降解率达到了91%. 这可能是因为星形产物是由纳米片组成, 这使得光生电子-空穴易于扩散到MB表面并与其反应, 同时也说明了EDTA对于形貌起着重要作用, 而形貌也影响着光催化性能.

除了CA和EDTA, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对形貌也能起到一定导向作用. PVP是一种高分子聚合物, 其具有溶解性好、低毒性和化学稳定性等优点, 近年来, 已被广泛应用于晶体的形貌导向剂. 陈渊等人^[38]以PVP为模板剂水热法制备了六角形微米棒状 BiVO_4 晶体. 研究发现, 得到的 BiVO_4 晶相为单斜相且结晶性良好, 直径在125~300 nm, 长度在1.0~1.6 μm . 从图7f可以看到, 未加入PVP时, BiVO_4 的形貌无规则, 容易堆积, 分散性较差, 随着PVP的增加, BiVO_4 的形貌逐渐规整, 表面光滑, 端面为六角形, 具有一定长度, 呈现微米棒形状图7g, h. PVP模板剂的使用对光催化性能产生影响. 未加入PVP得到的 BiVO_4 催化剂在2 h内对MB的降解率为75%, 加入2.0 g PVP后, 2 h内对MB溶液的降解率能达到99%. 对于 BiVO_4 来说, 其活性通常与晶型、带隙、比表面积和电子-空穴的复合速率有关. PVP模板剂的使用使得催化剂具有较大的比表面积和较小的带隙, 同时提高了对可见光的利用率, 产生了较多的电子-空穴. 而且该样品的晶型好, 结晶度高, 这就减小了电子-空穴的复合速率, 进而提高了光催化活性.

众所周知, 聚乙二醇(PEG)也是一种形貌导向剂,

可以调控晶体在一定方向上的生长^[40~42]. Liu等人^[43]在前驱液中加入PEG-10000表面活性剂, 如图8a, c所示, 没加入PEG-10000之前, BiVO_4 样品在煅烧前后形貌没有明显变化且无规则. 加入PEG-10000后, 形成了宽度约8 μm 、厚度约100 nm的 BiVO_4 纳米片, 并且纳米片由两个薄片组成, 大部分纳米颗粒在两片薄片中间, 形成三明治结构(图8b, d). 这说明PEG-10000在样品的形貌调控方面起着主要作用. 因为PEG-10000链上的氧容易吸附 Bi^{3+} 形成网状配合物, 它可以许多PEG链连接在一起形成大网. 由于两个PEG链之间的链状配合物的存在, 使得 BiVO_4 颗粒团聚成长棒. 长棒相互连接形成了 BiVO_4 纳米片. 随着反应的进行, 纳米片内部产生一些孔洞. 外部大颗粒基本不移动, 内部小颗粒经过溶解、扩散和重结晶进行质量传递, 使得 BiVO_4 纳米片转变成三明治片状形貌(图8e). 综上所述, PEG-10000模板剂易于导向 BiVO_4 形成片状形貌. 如图8f所示, 从光催化性能来看, 加入PEG-10000制备的 BiVO_4 催化剂的催化活性要优于未加入PEG-10000得到的 BiVO_4 催化剂的催化活性. 其在150 min内, 对甲基橙(MO)溶液降解率能达到86.5%, 而未加入PEG-10000的 BiVO_4 催化剂在相同条件下对MO溶液的降解率只有58.1%. 加入PEG-10000的 BiVO_4 催化剂的比表面积增大, 为光生电子-空穴和MO提供了更大的接触空间, 从而提高了其光催化活性.

由此可见, 通过调控反应液的pH、添加表面活性剂、模板剂等可以调控催化剂的形貌, 其实质是通过暴露晶面的调控得以实现. 李灿院士在这方面做了大量的研究工作. 该课题组^[44]采用水热法合成了优先暴露于(040)晶面的单斜 BiVO_4 晶体. 为了找到最佳导向剂的添加量, 通过调节Ti:Bi的比例制备了一系列 BiVO_4 样品. 当pH值为2, 导向剂 TiCl_3 含量为60 μL 时, 得到的 BiVO_4 样品(040)晶面暴露最高. 图9展示了不添加导向剂 TiCl_3 和 TiCl_3 添加量为60 μL 时的SEM和HRTEM照片. 从图中可以看出, 当不添加导向剂时, BiVO_4 颗粒表面比较光滑, 结晶度较高, 呈十角形. HRTEM照片也证明了这一点(图9c). 这些粒子有清晰且尖锐的边缘. 与不添加导向剂的 BiVO_4 形貌不同, 添加60 μL 的导向剂制备的 BiVO_4 形貌显示出片状形貌, 比十角形的 BiVO_4 边缘要薄得多, 平均厚度为260 nm, 图9d显示了添加导向剂制备的 BiVO_4 样品的SAED, 晶格间的间距为2.61和2.56 Å, 分别对应于单斜 BiVO_4

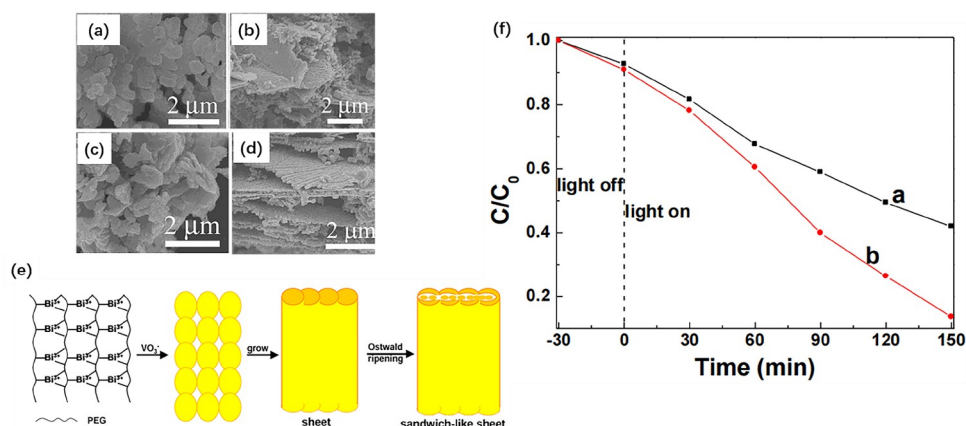


图 8 (网络版彩图) BiVO₄的SEM照片: (a) 无PEG-10000煅烧前; (b) 有PEG-10000煅烧前; (c) 无PEG-10000煅烧后; (d) 有PEG-10000煅烧后. (e) BiVO₄薄片的形成机理. (f) 无PEG添加-BiVO₄样品和有PEG添加-BiVO₄样品的光催化活性(a: 无PEG添加-BiVO₄样品; b: 有PEG添加-BiVO₄样品) [43]

Figure 8 (Color online) SEM images of BiVO₄: (a) before calcination without PEG-10000; (b) before calcination with PEG-10000; (c) after calcination without PEG-10000; (d) after calcination with PEG-10000. (e) The formation mechanism of the as-prepared BiVO₄ sheets. (f) Photocatalytic activity of samples without PEG addition-BiVO₄ and samples with PEG addition-BiVO₄ (a: samples without PEG addition-BiVO₄; b: samples with PEG addition-BiVO₄) [43].

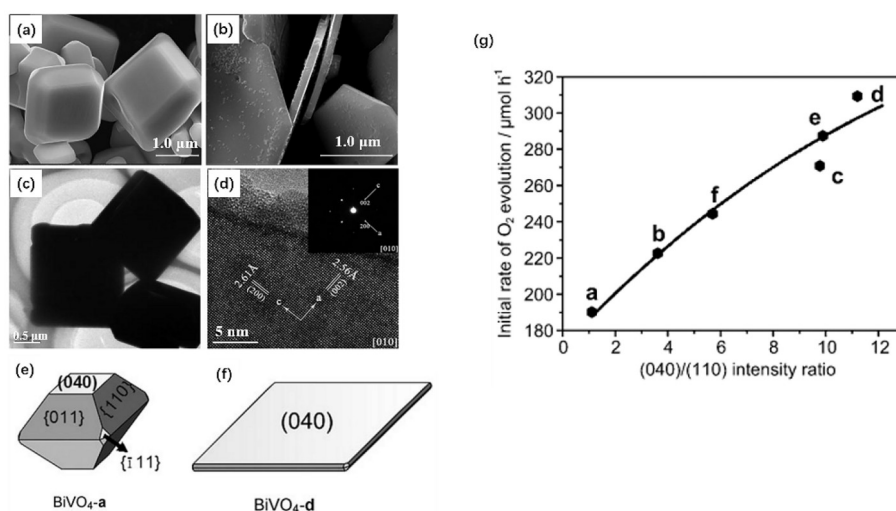


图 9 (a) 无导向剂BiVO₄样品和(b)导向剂为60 μL的BiVO₄样品的SEM图片. (c) 无导向剂BiVO₄样品和(d)导向剂为60 μL的BiVO₄样品SEAD模式的HRTEM图像. (e) 无导向剂BiVO₄样品和(f)导向剂为60 μL的BiVO₄样品的晶体示意图. (g) 析氧反应速率与(040)/(110)强度比的相关性 [44] (a: TiCl₃ (0 μL); b: TiCl₃ (25 μL); c: TiCl₃ (50 μL); d: TiCl₃ (60 μL); e: TiCl₃ (65 μL); f: TiCl₃ (100 μL))

Figure 9 SEM images of BiVO₄ sample (a) without guide agent and (b) with guide agent 60 μL. HRTEM images of BiVO₄ sample (c) without guide agent and (d) with guide agent 60 μL in SEAD mode. Crystal diagrams of BiVO₄ sample (e) without guide agent and (f) with guide agent 60 μL. (g) Correlation of oxygen evolution rate with (040)/(110) intensity ratio [44] (a: TiCl₃ (0 μL); b: TiCl₃ (25 μL); c: TiCl₃ (50 μL); d: TiCl₃ (60 μL); e: TiCl₃ (65 μL); f: TiCl₃ (100 μL)).

(200)和(002)晶面, 生长方向沿(040)晶面生长. 图9e, f展示了在无导向剂和导向剂的情况下所展现出的十角形和片状形貌. 从图中可以明显看出, 有导向剂制备的BiVO₄的生长方向是沿着(040)方向生长的. pH值过

低也说明了酸性介质中有利于(040)晶面的生长. 如图9g所示, 没有添加导向剂制备的BiVO₄光催化析O₂速率为190 μmol h⁻¹, 随着导向剂加入, (040)晶面占比逐渐增大, 光催化活性越来越好. 添加导向剂(60 μL)的

BiVO_4 样品的(040)晶面占比最高, 其光催化析 O_2 速率达到最佳值 $310 \mu\text{mol h}^{-1}$, 这说明了(040)晶面在光催化水氧化中起着关键作用。

该课题组^[45]还发现在水热过程中 BiVO_4 经历了溶解-重结晶过程, BiVO_4 的晶相经历了从四方相到单斜相的转变. 并且发现反应溶液的酸度可以控制 BiVO_4 的晶体生长动力学. BiVO_4 晶体粒子可以从正十面体晶体形貌到短棒形貌. 尤其是可以精确控制十面体中 $\{010\}/\{011\}$ 的比例. 如图10a~i所示, 通过控制酸度, 我们可以获得规则且表面光滑的 BiVO_4 晶体. pH值为0.25~1.0范围时, BiVO_4 的形貌从十面体到短棒形态. 获得的 BiVO_4 晶体的厚度不断发生变化, 这说明通过调节溶液酸度可以控制 $\{010\}/\{011\}$ 晶面的比例. pH值为1.5时, 规则的十面体开始转向不规则粒子. 随着pH值不断增大, 十面体完全消失, 转变为 $1 \mu\text{m}$ 的短棒形貌. 如图9j所示, 在光催化水氧化性能测试中, 正十面体形貌的 BiVO_4 粒子的析 O_2 量是不规则形貌 BiVO_4 粒子的3倍以上. 值得注意的是, 十面体中 $\{010\}$ 与 $\{011\}$ 之间的比例对光催化性能起着关键作用. 这表明了制备的 BiVO_4 形貌和暴露的晶面影响着光催化性能. 对于十面体 BiVO_4 , $\{010\}$ 晶面簇的导带和价带能级均高于 $\{011\}$ 晶面簇, 在光激发下, 能级差异可以让 $\{011\}$ 晶面簇的电子转移到 $\{010\}$ 晶面簇, 而空穴从 $\{010\}$ 晶面簇转移到 $\{011\}$ 晶面簇, 导致了电荷-空穴的分离. 所以, $\{010\}$ 晶面簇为还原反应提供活性位点, $\{011\}$ 晶面簇为氧化反应提供活性位点. 而且, 对于光催化反应, 还原反应和氧化反应的速率也是影响表观反应速率的重要因素, 根据上述结果可知, 通过调控 $\{010\}$ 与 $\{011\}$ 之间的比例, 可以提高氧化反应和还原反应的速率, 从而提高催化性能。

该课题组^[46]还发现在溶剂热法过程中, BiVO_4 晶体粒子同样经历溶解-再结晶过程, 晶相也从四方相逐渐向单斜相转变. 通过控制硝酸溶液中的 H^+ 浓度来控制晶体的形貌. 图11展现了 BiVO_4 形貌为 $0.8\sim 1.2 \mu\text{m}$ 的方形纳米板, 厚度范围为 $50\sim 540 \text{ nm}$, 表明通过控制 H^+ 浓度可以控制暴露晶面的比例. 从TEM照片可以看出, BiVO_4 纳米板的晶格间距为 0.25 和 0.26 nm , 分别对应于单斜 BiVO_4 的(002)和(200)晶面. 选定的电子区域衍射表明主要的暴露面为(040)晶面, (200)和(002)面之间的交叉角与单斜相 BiVO_4 ($\beta=90.4^\circ$)保持一致. 所以, BiVO_4 纳米晶体暴露于(040)和(200)晶面. 在可见光

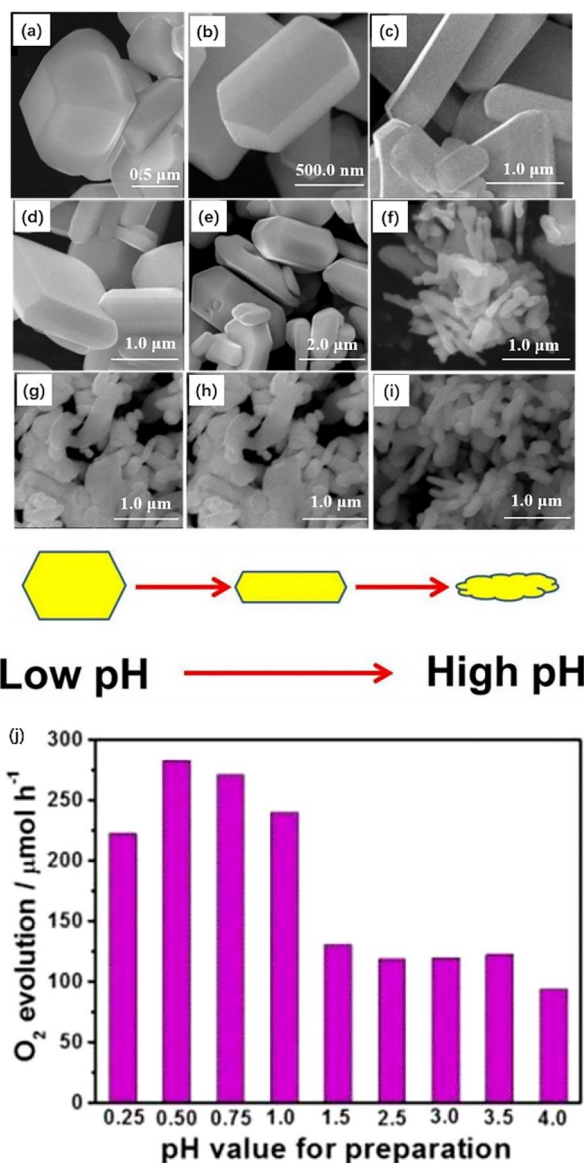


图10 (网络版彩图)水热法制备的 BiVO_4 样品在不同pH值下的SEM图片: (a) pH=0.25; (b) pH=0.5; (c) pH=0.75; (d) pH=1.0; (e) pH=1.5; (f) pH=2.5; (g) pH=3.0; (h) pH=3.5; (i) pH=4.0. (j) 不同pH条件下 BiVO_4 样品的光催化水氧化反应^[45]

Figure 10 (Color online) SEM images of BiVO_4 samples prepared by hydrothermal method at different pH values: (a) pH=0.25; (b) pH=0.5; (c) pH=0.75; (d) pH=1.0; (e) pH=1.5; (f) pH=2.5; (g) pH=3.0; (h) pH=3.5; (i) pH=4.0. (j) Photocatalytic water oxidation of BiVO_4 samples under different pH conditions ^[45].

照射下, BiVO_4 光催化析 O_2 性能研究表明, 随着(040)/(200)晶面的比例增加, 光催化性能增强, 其中, BiVO_4 纳米板厚度为 100 nm 时, 光催化性能最佳. 同时, 该课题组通过密度泛函理论(DFT)计算了表面功函数。

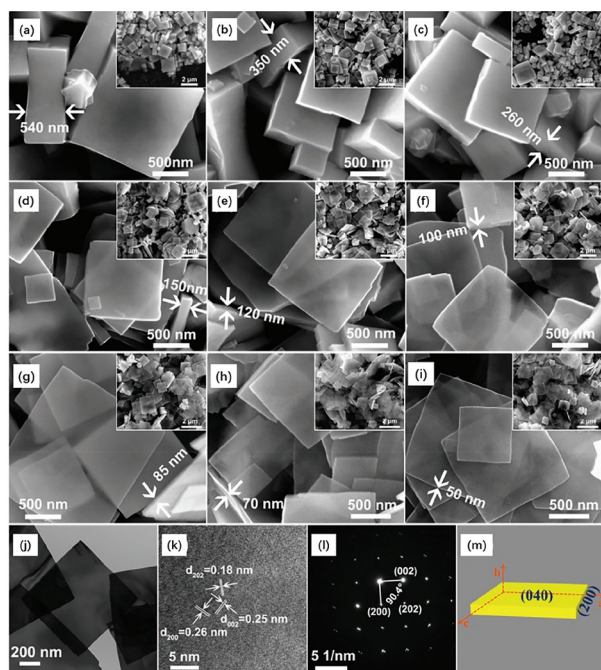


图 11 (网络版彩图)不同厚度BiVO₄纳米晶体的SEM图像(插图中标尺均为2 μm): (a) 540 nm; (b) 350 nm; (c) 260 nm; (d) 150 nm; (e) 120 nm; (f) 100 nm; (g) 85 nm; (h) 70 nm; (i) 50 nm. (j~l) BiVO₄纳米晶的HRTEM照片和SAED模式. (m) (040)和(200)面暴露的BiVO₄纳米晶体示意图^[46]

Figure 11 (Color online) SEM images of BiVO₄ nanocrystals of different thicknesses (the scale bars in the insets are 2 μm): (a) 540 nm; (b) 350 nm; (c) 260 nm; (d) 150 nm; (e) 120 nm; (f) 100 nm; (g) 85 nm; (h) 70 nm; (i) 50 nm. (j~l) HRTEM characterization of BiVO₄ nanocrystals and SAED mode. (m) Schematic diagram of BiVO₄ nanocrystals exposed at (040) and (200) faces^[46].

(040)晶面的导带和价带能级均低于(200)晶面, (040)晶面的表面功函数大于(200)晶面的功函, 属于II型能带排列方式. 这种表面功函数差可以产生能带弯曲, 因此, 形成了从(040)晶面到(200)晶面的定向电场. 定向电场可以为光生电子和空穴迁移到(040)和(200)晶面提供驱动力. 电荷从体内到表面的分离跟电荷收集长度(L)、表面耗尽长度(W_{sc})和扩散长度的总和(L_n)有关. 厚度为100 nm的BiVO₄纳米板的收集长度和厚度之比最大, 电荷分离效率最高, 所以具有最高的光催化效率. 由此可见, BiVO₄纳米晶体的电荷分离效率与电荷收集长度和晶体结构的匹配程度密切相关.

该课题组^[47]还通过水热法制备了单斜相的BiVO₄, 并在BiVO₄表面沉积了不同的金属粒子. 图12a~c展示的SEM照片可以看出金属粒子或金属氧化物都被沉积在BiVO₄的{010}晶面上. 金属价态的降低表明金属

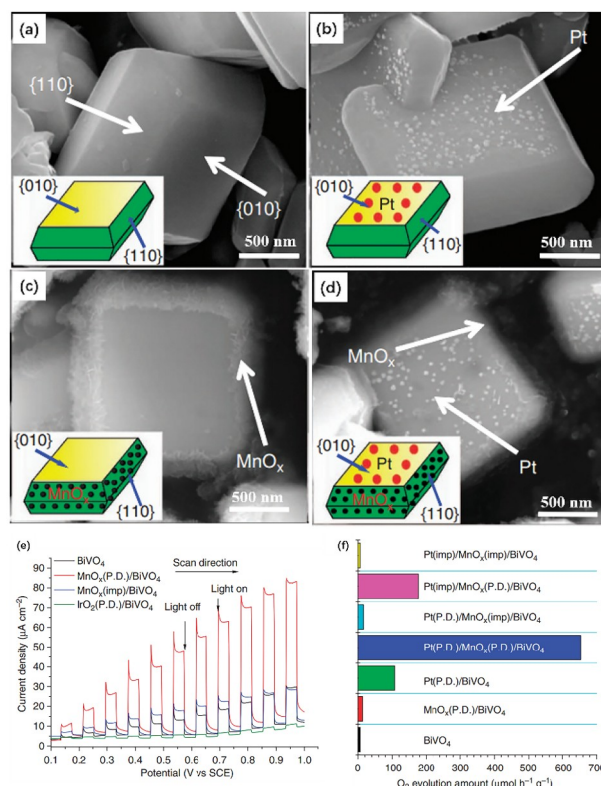


图 12 (网络版彩图) (a) BiVO₄、(b) Pt/BiVO₄、(c) MnO_x/BiVO₄、(d) Pt/MnO_x/BiVO₄的扫描电镜图片. (e) 不同类型光电电极的光化学性能. (f) BiVO₄的光催化水氧化性能^[47]

Figure 12 (Color online) SEM images of (a) BiVO₄, (b) Pt/BiVO₄, (c) MnO_x/BiVO₄ and (d) Pt/MnO_x/BiVO₄. (e) Photochemical properties of different types of photoelectrodes. (f) Photocatalytic water oxidation properties of BiVO₄^[47].

离子在{010}晶面上被光还原, 所以, 光生电子容易在{010}晶面上发生还原反应. 该课题组分别采用选择性光沉积法(PD)和传统浸渍法(IMP)将MnO_x沉积在BiVO₄表面. 如图9e所示, 与纯BiVO₄相比, 选择性光沉积法将MnO_x沉积在{110}晶面时, 光电流密度得到显著增强. 采用浸渍法将MnO_x沉积在{010}和{110}晶面时, 光电流密度增幅很小. 这说明{110}晶面对光电流密度的增强起着关键作用. 而金属Ir首先沉积在{010}晶面上, 然后进行煅烧, 金属Ir转变为IrO₂. 光电流密度显著下降. 这说明了如果共催化剂沉积的位置不对, 光电流密度会降低. 此外, 采用光沉积法制备了能同时发生还原和氧化反应的双前驱体Pt/MnO_x/BiVO₄催化剂(图12d). 如图9f所示, 选择性光沉积法得到的Pt/MnO_x/BiVO₄催化剂光催化水氧化性能最高. 金属Pt和MnO_x分别沉积在{010}和{110}晶面上. 这表明当还原/氧化

共催化剂选择性地沉积在相应的还原/氧化反应晶面时, 可以提高光催化性能. 这是因为金属和氧化物选择性地分别沉积于 BiVO_4 的 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 晶面上, 它们分别起到了氧化和还原作用. 通过DFT计算估计了 BiVO_4 的 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 晶面簇的能级, 表明 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 晶面簇之间存在能级差异. 所以, 电子从 $\{110\}$ 到 $\{010\}$ 的转移在热力学上是可行的, 导致电子和空穴分别在 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 面上积累, 而且, 因为能级差异, 可以增强电子-空穴的分离效率, 从而增强了光电流密度.

微波辅助水热法作为水热法的一种, 具有加热均匀、反应速度快、无副反应等优点, 近些年引起人们的关注, 它可以替代传统的水热法制备催化剂, 在较短时间内可以制备纯晶相并且完整的粉体^[48,49].

Tan课题组^[50]采用微波辅助水热法制备 BiVO_4 时发现, 强酸条件下可以得到 BiVO_4 的晶相为四方相和单斜相的混相. 如图13a所示, pH为0.59时得到了八面体和十面体的单斜相 BiVO_4 晶体, 晶体的边、棱、角特别突出. 通过TEM照片也可以看出 BiVO_4 晶体具有完美的八面体和十面体形态, 具有明确的边, 边长为2~3 μm (图13g). 由于NaOH溶液的加入, 导致pH升高, 造成成核不均匀, 生成了混相的 BiVO_4 晶体. 因为晶体不同方向的生长速率不同, 在反应过程中, 生长速率较高的晶面会消失, 生长速率较低的晶面面积会增大, 所以pH增加到0.70时, 八面体的顶点消失, 晶体变得不均匀, 形状不规则, 产生了球状, 并且也出现了四方相(图13b). 当pH增加到1.21时, BiVO_4 有两种状态, 一种由小的多面体晶体组成的不规则的球状, 另一种是规则的十面体状和不规则的多面体状(图13c). 这是因为晶核的形成导致了中间产物的消耗, 所以, 每个 BiVO_4 晶种上的单体沉淀量都减少. 继续增加pH值, BiVO_4 粉末变成了致密的球体或扁球形. 值得注意的是, 当pH为3.65时, 四方相 BiVO_4 开始向单斜相转换. 单斜晶体的小颗粒从四方球形的多面体中溢出, 与其他颗粒连接, 生长成不规则的树突状(图13d). 当pH为4.26时, 四方相 BiVO_4 晶体完全转变成了短棒状单斜相 BiVO_4 晶体(图13e). 继续增加pH到7.81, 得到的 BiVO_4 晶体为不规则棒状或树突状, 这是因为晶体的成核速率小于生长速率(图13f). 从TEM可以看出, 该晶体是三个直径为0.2 μm 的短棒. SAED的衍射图案是电子衍射的亮点, 表明所制备的 BiVO_4 为单晶. 清晰的晶格条纹表明其

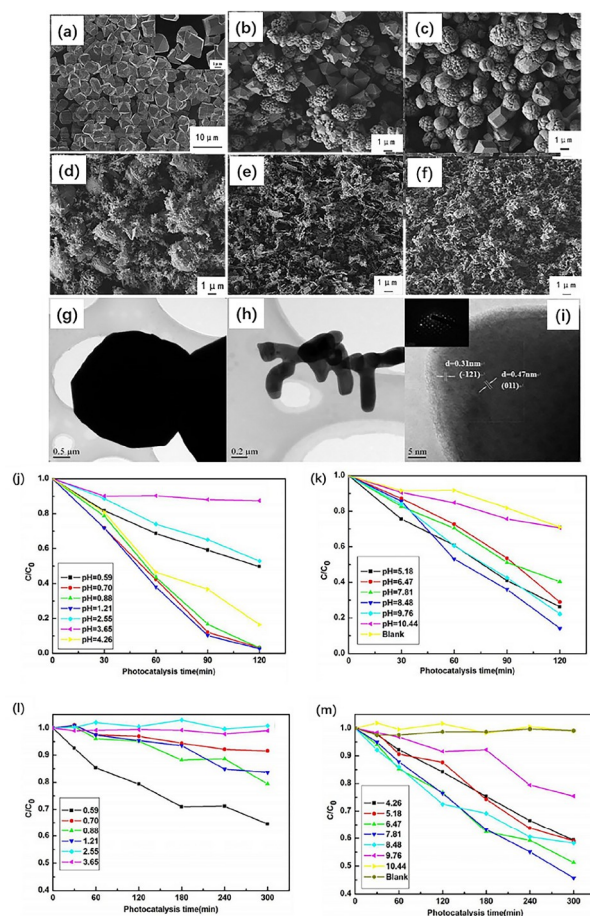


图13 (网络版彩图)微波水热法不同pH下制备的 BiVO_4 样品的SEM照片: (a) pH=0.59 (插图中标尺为1 μm); (b) pH=0.70; (c) pH=1.21; (d) pH=3.65; (e) pH=4.26; (f) pH=7.81. (g) TEM image of BiVO_4 powder prepared at pH=0.59. (h) TEM image and (i) HRTEM image of BiVO_4 powder prepared at pH=7.81 (inset is SAED diffraction pattern). (j, k) The relationship between RhB degradation by various photocatalysts and ultraviolet irradiation time. (l, m) The relationship between the photocatalytic degradation rate of RhB degradation by various photocatalysts and simulated sunlight irradiation time [50].

Figure 13 (Color online) SEM images of BiVO_4 samples prepared by microwave hydrothermal method at different pH: (a) pH=0.59 (the scale bar in the inset is 1 μm); (b) pH=0.70; (c) pH=1.21; (d) pH=3.65; (e) pH=4.26; (f) pH=7.81. (g) TEM image of BiVO_4 powder prepared at pH=0.59. (h) TEM image and (i) HRTEM image of BiVO_4 powder prepared at pH=7.81 (inset is SAED diffraction pattern). (j, k) The relationship between RhB degradation by various photocatalysts and ultraviolet irradiation time. (l, m) The relationship between the photocatalytic degradation rate of RhB degradation by various photocatalysts and simulated sunlight irradiation time [50].

高结晶度(图13h, i). 不同pH得到的 BiVO_4 光催化剂分别在紫外光和模拟太阳光下对RhB溶液进行降解. 如图13j, k所示, 在紫外光下, pH为0.70和1.21时得到的 BiVO_4 光催化剂对RhB溶液的降解率都达到了97%. 这

可能跟催化剂的晶体结构有关系。因为上述两种催化剂的晶相为四方和单斜的混合晶相, BiVO₄与两种不同的晶体结构共存, 这和半导体耦合类似。在紫外光照射下, BiVO₄价带中的电子被激发到导带上, 四方晶相BiVO₄和单斜晶相BiVO₄之间的能带差异促进了电子-空穴的分离, 限制了光生载流子的复合, 从而提高了光催化性能。在太阳光照射下, pH为7.81时得到的单斜晶相BiVO₄催化剂催化性能最好。因为四方晶相的BiVO₄的带隙为2.9 eV, 主要具有紫外吸收, 而单斜晶相BiVO₄的带隙为2.4 eV, 既有紫外吸收又有可见光吸收^[10]。因此, 在模拟太阳光照射下, 单斜相占比较大的BiVO₄催化剂的光催化活性更好(图13l, m)。但是光催化活性还与形貌和比表面积有关。pH为4.26和7.81时, 得到的BiVO₄催化剂出现不规则的棒状或树突状形貌, 这些晶体的粒子尺寸要比其他晶体粒子尺寸小很多, 所以, 比表面积也会增大。在这一区间pH得到的BiVO₄催化剂的比表面积范围为4.20~5.76 m² g⁻¹内, 远高于pH为0.59时得到的BiVO₄催化剂的比表面积(0.16 m² g⁻¹)。综上所述, 在模拟太阳光照射下, BiVO₄的催化活性不仅与晶体类型有关, 还与形貌、比表面积有关。

此外, 黄剑锋等人^[51]研究发现微波反应时间的长短对BiVO₄的形貌和晶相产生影响。其微晶结构演变如图14a所示, 反应30 min以内, 反应主要受动力学因素影响, 晶面也具有择优生长的趋势, 得到的产物以棒状为主, 晶相为单斜相。如图14b(ii)所示, 反应刚开始时, 产物的形貌不规则, 存在大量的非晶态物质。反应20 min后, 产物中出现棒状形貌, 其长约为1.5 μm, 宽为200 nm (图14b(iii))。反应30 min时, 得到的产物主要为棒状形貌(图14b(iv)), 宽度约为0.5 μm, 长度为4~8 μm, 并有少量的球形团聚物。反应60~120 min时, 产物由棒状先转向纺锤形聚集物, 随后逐渐转向类球形结构(图14b(v~vii))。这说明30 min以后, 晶相由单斜相向四方相转变, 由于晶相的转变, 随着反应时间的延长, 晶面的取向性逐渐降低, 棒状产物纵向生长缓慢, 横向生长速度变快。为了降低其自由能, 最终产物变为球形。而当反应120 min时, 球状BiVO₄表面逐渐溶解, 生长出新的颗粒产物, 生成了多孔状球体。

魏莎莎等人^[52]也通过微波水热法在200℃下, 通过调控前驱液的碱浓度制备了BiVO₄粉末。结果发现, 在不同前驱液碱浓度下, 得到样品的形貌有所不同。

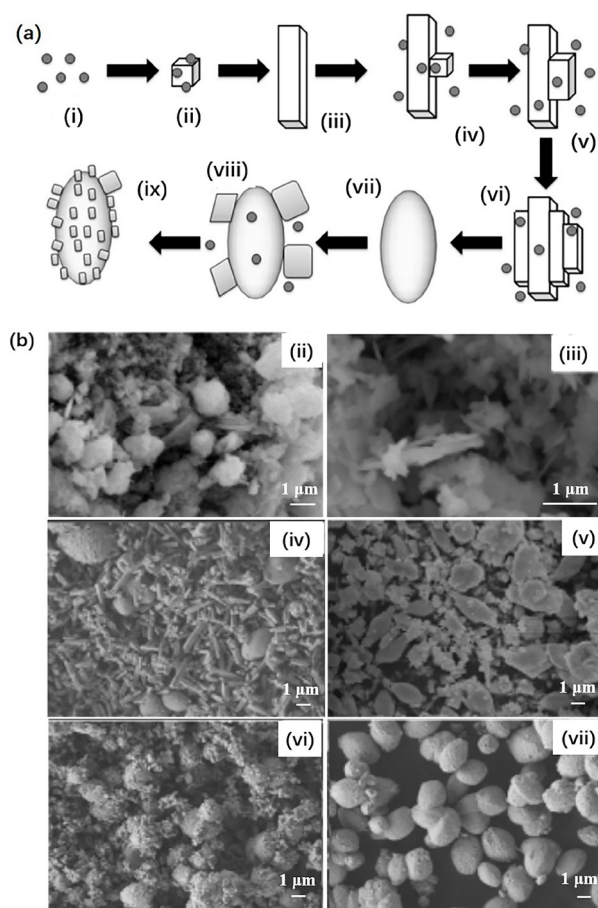


图14 (a)微波水热法制备BiVO₄流程图和(b)不同反应时间制备的BiVO₄的SEM照片: (ii) 刚开始; (iii) 20 min; (iv) 30 min; (v) 60 min; (vi) 90 min和 (vii) 120 min^[51]

Figure 14 (a) Schematic diagram of microcrystalline structure evolution of BiVO₄ and (b) SEM images of BiVO₄ at different microwave hydrothermal times: (ii) at the beginning; (iii) 20 min; (iv) 30 min; (v) 60 min; (vi) 90 min; and (vii) 120 min^[51].

前驱液为纯水溶液时得到的BiVO₄粉末形貌为规则的八面体, 而且部分八面体发生堆积, 成球体形状, 如图15a所示。这是因为Bi(NO₃)₃溶于去离子水易水解成Bi(OH)²⁺, 在微波水热条件下, 又较容易脱水结晶, 形成BiO₆八面体和VO₄四面体, 两者结合形成了八面体结构的BiVO₄晶体。由于Bi(NO₃)₃和NH₃VO₃都不易溶于水, 所以晶核生长速度较慢, 而在微波水热的条件下, 温度较高, 分子运动速率加快, 晶体生长速度加快, 两者生长速度不一致, 导致颗粒较大。当前驱液加入2 mol L⁻¹ NaOH和4 mol L⁻¹ HNO₃得到的BiVO₄形貌大多为由小颗粒团聚成尺寸较大的类球状颗粒, 这是因为HNO₃抑制了Bi(NO₃)₃·5H₂O水解, 产生了大量的

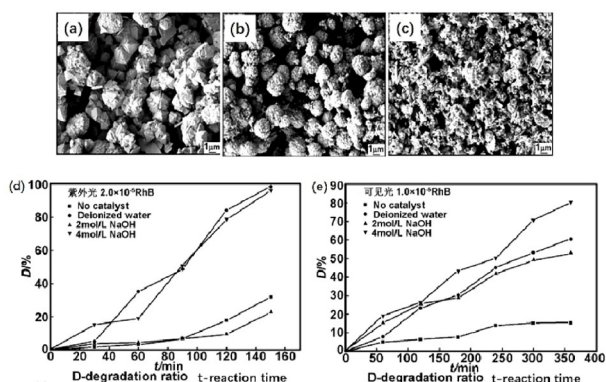


图 15 不同前驱液碱浓度下制备的 BiVO_4 催化剂的SEM照片: (a) 纯水; (b) 2 mol L^{-1} NaOH溶液; (c) 4 mol L^{-1} NaOH溶液. 不同前驱液碱浓度下合成的 BiVO_4 对罗丹明B的降解率-时间曲线: (d) 紫外光照射; (e) 可见光照射^[52]

Figure 15 SEM images of BiVO_4 catalysts prepared at different alkali concentrations of precursor solution: (a) pure water; (b) 2 mol L^{-1} NaOH solution; (c) 4 mol L^{-1} NaOH solution. Degradation rate-time curve of RhB synthesized by BiVO_4 under different precursor liquid and alkali concentrations under (d) ultraviolet light irradiation and (e) visible light irradiation^[52].

Bi^{3+} , 而 NH_3VO_3 在NaOH溶液中产生 VO_3^- , 当两种溶液进行混合后, 产生大量 BiVO_4 晶核, 微波水热过程中, 晶核之间进行相互碰撞长大, 从而形成尺寸较大的类球体, 如图15b所示. NaOH溶液浓度增加到 4 mol L^{-1} 时, NH_3VO_3 的溶解度逐渐增大, 前驱液中的晶核数量越来越多, 得到的 BiVO_4 粉末的形貌为鱼排形状, 晶粒尺寸较小, 为 $0.5 \mu\text{m}$ (图15c). 如图15d, e所示, 当紫外光照射时, BiVO_4 (前驱液以纯水为溶剂) 的降解效率要优于其余两种催化剂. 150 min内, 降解率为98.2%. 前驱液中NaOH浓度为2和 4 mol L^{-1} 制备的 BiVO_4 光催化剂的降解效率分别为96.9%和22.6%. 在可见光下, 前驱液中NaOH浓度为 4 mol L^{-1} 得到的 BiVO_4 光催化剂的光催化性能最好, 6 h内对RhB的降解效率达80.2%. 一般情况下, 催化活性与晶粒尺寸和比表面积有关. 然而, 在紫外光照射下, 以纯水为溶剂制备的 BiVO_4 的比表面积为 $0.56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 小于在NaOH条件下得到的 BiVO_4 的比表面积, 因此, 光催化性能的差异不是由比表面积造成的, 而主要是由不同晶相造成. 前驱液为纯水和 4 mol L^{-1} NaOH溶液制备的 BiVO_4 光催化剂为单斜和四方的混相. BiVO_4 两种不同的晶相共存类似于半导体耦合. 不同晶相结构的 BiVO_4 粒子由于能带宽度不同, 形成了掺杂能级, 导致光生载流子的扩散长度增大, 提高了电子-空穴的分离效率, 从而提高光催

化性能. 而在可见光照射下, 比表面积最大的是前驱液为 4 mol L^{-1} NaOH得到的 BiVO_4 , 其光催化性能最好, 比表面积最小的是前驱液为 2 mol L^{-1} NaOH得到的混晶 BiVO_4 , 其光催化性能次之, 光催化性能最差的是纯单斜相的 BiVO_4 . 由此可见, 在可见光区光催化性能不仅受晶相结构影响, 而且还受比表面积的影响.

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以无机金属盐或无机醇盐作为金属源, 经过溶胶-凝胶-焙烧等过程获得样品. 该方法制得的样品比表面积大, 粒度均匀, 光催化活性高, 而且其成本低, 污染小, 由于是在水溶液中进行, 所以较容易控制产物的组成. 与传统合成方法相比, 溶胶-凝胶法只需要简单的设备和较低的反应温度, 且操作简单^[53,54].

使用溶胶-凝胶法制备催化剂的过程中, 焙烧温度对催化剂尺寸产生影响^[55]. 如图16a, b所示, 当焙烧温度为400和 450°C 时, BiVO_4 的粒径分布不均匀, 且形状不规则. 温度升至 500°C 时, 虽然形貌规则起来, 颗粒有变大倾向, 但尺寸仍然较小, 并且有团聚现象 (图16c). 当温度升至 600°C 时, 小晶粒逐渐开始熔化并生长成大晶粒, 这是因为高温提供了足够的能量, 导致晶粒团聚 (图16d). 在降解RhB的光催化性能测试中, 经过 500°C 煅烧得到的 BiVO_4 光催化性能最好, 180 min内, 对RhB的降解率高达92.3%. 600°C 下煅烧得到的 BiVO_4 光催化活性最差. 这说明了煅烧温度不仅影响样品的结晶度, 还促进了晶粒的生长, 进而影响了光催化活性 (图16m). 如图16e~g所示, 500°C 下, 焙烧保留时间为0.5 h时, 颗粒虽然具有良好的分散性, 但粒度尺寸不规则; 当保留时间为1 h时, 晶粒虽小但大小均匀. 当保留时间增加到3 h时, 小颗粒连接在一起使得粒径增加. 如图16n所示, 500°C 下保留1 h得到的 BiVO_4 光催化性能最高, 180 min内, 对RhB的降解率达到了91.2%. 保留3 h的 BiVO_4 光催化性能最差. 这是因为煅烧时间过长导致晶粒生长, 比表面积减小, 从而降低了降解效率. 煅烧时间过短又会导致 BiVO_4 催化剂的结晶度降低, 影响了光催化降解效率. 此外, 该课题组^[56]还发现前驱液的pH值影响催化剂晶粒大小. 如图16h, i所示, 当前驱液pH为7时, 催化剂粒径小, 尺寸分布均匀. 随着pH值增加到10时, 晶粒分布不均匀, 造成晶粒聚集, 从而导致晶粒变大, 晶粒变大会导致比表面积减小, 催化

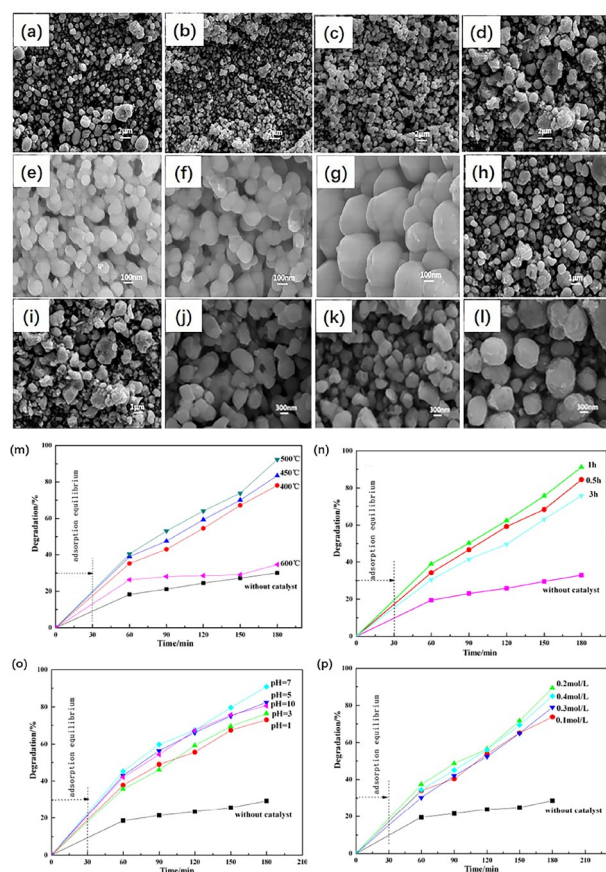


图 16 (网络版彩图)溶胶-凝胶法中不同焙烧温度((a) 400 °C、(b) 450 °C、(c) 500 °C、(d) 600 °C), 在500 °C不同保留时间((e) 0.5 h、(f) 1 h、(g) 3 h), 不同pH ((h) pH=7、(i) pH=10)和不同CA摩尔浓度((j) 0.1 mol L⁻¹、(k) 0.2 mol L⁻¹、(l) 0.4 mol L⁻¹)得到的BiVO₄催化剂的SEM照片. (m) 不同热处理温度和(n)不同热处理时间下BiVO₄样品的降解RhB效率图. (o) 不同pH值和(p)不同摩尔浓度下BiVO₄催化剂的降解RhB效率图^[55,56]

Figure 16 (Color online) SEM images of BiVO₄ catalysts obtained by the sol-gel method at different roasting temperatures ((a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C), at 500 °C, different retention times ((e) 0.5 h, (f) 1 h, (g) 3 h), different pH values ((h) pH=7, (i) pH=10), and different concentrations of CA ((j) 0.1 mol L⁻¹, (k) 0.2 mol L⁻¹, (l) 0.4 mol L⁻¹). Degradation RhB diagrams of the BiVO₄ sample at (m) different heat treatment temperatures and (n) different heat treatment times. Degradation RhB diagram of BiVO₄ catalyst at (o) different pH values and (p) different molar concentrations ^[55,56].

活性位点减少并且不利于电子-空穴的分离,降低光催化效率. pH为7时得到的BiVO₄催化剂光催化性能最好, 180 min内对RhB的降解率达到90.9%. pH=10时得到的BiVO₄催化剂光催化性能最差, 相同条件下对RhB的降解率仅为80.5% (图16o). 结合SEM照片可以看出, 较大的晶粒尺寸导致了比表面积的降低, 进而影响了

光催化性能. 原料摩尔浓度也对催化剂的形貌尺寸产生影响. 如图16j~l所示, 前驱液中CA摩尔浓度在0.1 mol L⁻¹时, 催化剂的晶粒度较大; 当CA摩尔浓度为0.2 mol L⁻¹时, 粒径较小但晶粒分布均匀. 当CA摩尔浓度增加到0.4 mol L⁻¹时, 晶粒继续变大. 此时得到的催化剂表面粗糙, 具有更大的比表面积和更多的孔隙. 光催化性能显示, CA浓度为0.2 mol L⁻¹时, 制备的BiVO₄催化剂对RhB的降解效率最高, 180 min内, 降解率为89.4% (图16p). 这是由于BiVO₄的结晶度较高, 晶粒分布均匀, 这两者的协同作用提高了其光催化性能.

在溶胶-凝胶法中使用模板剂可以更加精准地调控催化剂的形貌和微观结构. Zhang等人^[57]采用CA为螯合剂, EDTA为形貌导向剂, 通过调节EDTA和CA的摩尔比调控催化剂的形貌. EDTA作为强配体, 能和Bi³⁺作用形成稳定的配合物Bi-EDTA, 而且, EDTA也可以均衡纳米晶各个晶面的生长. 当EDTA和CA的摩尔比为0.5/4时, 催化剂团聚成颗粒状(图17a). 当EDTA和CA的摩尔比为(0.5+0.2)/4时, 只有层状结构形成(图17b). 随着EDTA与CA摩尔比的增加, 网状BiVO₄纳米晶开始形成. 如图17c所示, 当EDTA和CA摩尔比增大到(0.5+0.5)/4时达到最佳值, 此时EDTA的螯合与脱螯合达到平衡, 棒状BiVO₄沿着c-晶轴方向生长. 这是因为Bi³⁺与EDTA形成配合物使得EDTA在(100)晶面上吸附, 并表现出更高的螯合性, 最终导致晶体沿着[100]方向生长. 通过TEM照片可以看到网状BiVO₄样品是由数百个纳米棒组成的, 长度为250~800 nm, 直径为50~150 nm (图17g). 图17h中的选区电子衍射显示, BiVO₄纳米棒具有较高的结晶度. 图17i展示了清晰的BiVO₄晶格条纹, 样品在相邻的两个水平和垂直晶面之间的间距分别为0.475和0.312 nm. 接近于d₁₀₁ (0.475 nm)和d₁₀₃ (0.312 nm)的值^[57]. 当EDTA和CA摩尔比大于(0.5+0.2)/4时, EDTA与c-轴垂直的晶面优先结合, 形成大长宽比的网状片层BiVO₄. 当EDTA和CA摩尔比达到(0.5+0.8)/4时, 垂直于c-轴的晶面(001)和(010)已经完全被EDTA覆盖, 使得平行于c-轴的晶面可以吸附EDTA, 导致长宽比变小, 网状片层形貌向层状转变. 由此可见, EDTA的吸附面和晶体内部生长对催化剂最终形貌产生重要影响. 此外, 通过简单的调控pH(用氨溶液调节)也可以控制BiVO₄纳米晶体的长宽比. 如图17d~f所示, 当pH值降到5.0时, 一部分EDTA从溶液中沉淀出来; 而pH值大于9.0时, 氨基开始与Bi³⁺

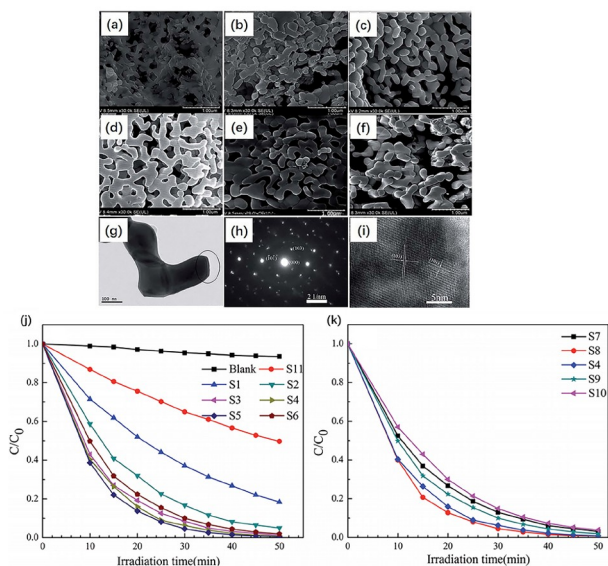


图 17 (网络版彩图)溶胶-凝胶法中表面活性剂EDTA和CA不同摩尔比((a) 0.5/4、(b) (0.5+0.2)/4、(c) (0.5+0.5)/4)和不同pH ((d) pH=5、(e) pH=9、(f) pH=10)得到的BiVO₄催化剂的SEM照片。(g) 当EDTA与CA的摩尔比为(0.5+0.5)/4时得到的BiVO₄催化剂的TEM照片、(h) SAED照片和(i) HRTEM照片。(j) 不同的EDTA与CA的比例和(k)不同的pH值对MB的光催化降解效率(S1(EDTA:TA): 0.5/4; S2: (0.5+0.2)/4; S4: (0.5+0.5)/4; S8: pH=5; S9: pH=9; S10: pH=10)^[57]

Figure 17 (Color online) SEM images of BiVO₄ catalyst obtained at different molar ratios of EDTA and CA in sol-gel method ((a) 0.5/4, (b) (0.5+0.2)/4, (c) (0.5+0.5)/4) and different pH ((d) pH=5, (e) pH=9, (f) pH=10). (g) TEM, (h) SAED and (i) HRTEM images of BiVO₄ catalyst were obtained when the molar ratio of EDTA to CA was (0.5+0.5)/4. Photocatalytic degradation efficiencies of MB with (j) different ratios of EDTA to CA and (k) pH (S1 (EDTA:TA): 0.5/4; S2 (0.5+0.2)/4; S4 (0.5+0.5)/4; S8: pH=5; S9: pH=9; S10: pH=10)^[57].

螯合,同时氨根离子浓度也在增加,导致没有足够的EDTA与Bi³⁺螯合。由此可见,pH太高或太低,使得EDTA的螯合能力不足,导致BiVO₄的*c*-轴长宽比降低。只有当pH值在5.0~9.0之间时,EDTA才能足以与Bi³⁺螯合,形成具有大长宽比的网状片层BiVO₄。综上所述,EDTA和pH值对于催化剂的形貌起到一定的调控作用。如图17j,k所示,制备的网状BiVO₄催化剂具有较好的光催化性能。50 min内对MB溶液的降解率达到了98%,这是因为网状BiVO₄催化剂具有较小的晶粒尺寸,导致比表面积较大,从而提高了电子-空穴的分离效率,网状结构还具有孔隙,可以让反应物和活性位点进行充分接触,而且,网状结构会增加对可见光的吸收利用,产生更多的光生载流子,进而提高了光催化性能。

2.3 共沉淀法

共沉淀法是将目标元素的可溶盐按照一定比例溶解在溶液中。通过加入沉淀剂将含有目标元素的离子沉淀下来形成均匀沉淀物,通过调节溶液浓度和pH值调控沉淀物的形貌,最后,通过过滤、洗涤、烘干等工序将沉淀物变为粉末状态。

A Juliat Josephine课题组^[58]采用HNO₃调节前驱液的pH,通过调节反应体系中H⁺和OH⁻浓度达到沉淀效果,进而控制BiVO₄的晶相、尺寸和形貌。研究发现,当前驱液pH较低时,H⁺的浓度高于OH⁻的浓度,导致Bi³⁺水解限制了其生长。所以,当pH值低于9时,OH⁻浓度对BiVO₄晶体的成核和生长影响不大。如图18a所示,pH增加到9时,Bi³⁺由于水解而浓度变低,因此,导致游离态Bi³⁺浓度高而晶体生长速率快,得到的BiVO₄颗粒尺寸较大。pH为10时,Bi(NO₃)₃继续水解,溶液中Bi³⁺浓度低,形成了大的m-BiVO₄纳米晶并且表面变得光滑(图18b)。pH为11时,由于在反应中存在大量游离态的Bi³⁺,团聚严重,造成晶体表面粗糙(图18c)。所以,与其他样品相比,pH为10时,BiVO₄样品的形貌更好。在光催化性能研究中发现,pH为10时得到的BiVO₄光催化效果最好,180 min内对RhB的降解率达到了90%。这可能是因为pH为10得到的BiVO₄催化剂具有高结晶度、高光吸收率和有效的光生载流子分离的特点,从而提高了催化效率。pH过高或过低降解率较差。首先,因为晶体结晶度差,形成的晶体缺陷成为了光生载流子的复合中心。其次,粒子聚集降低了比表面积,导致了与光不能进行充分接触,进而降低了催化活性。

张金秋等人^[59]以尿素为沉淀剂,分别对比了普通尿素沉淀法、超声波辅助尿素沉淀法和水热尿素沉淀法三种制备方法得到的BiVO₄的形貌。如图19所示,通过普通尿素沉淀法合成的BiVO₄粒径比较大,大颗粒是由小颗粒团簇聚集成(图19a)。在超声波辅助尿素沉淀法中,由于超声波的辅助使得溶液进行均匀混合,沉淀反应可以很快地完成,有效抑制团簇聚集,因此,得到的BiVO₄纳米颗粒粒径较小(图19b)。水热尿素沉淀法得到的BiVO₄样品具有规则的八面体形貌,且表面光滑(图19c,d)。从结晶度来看,三种方法均可得到单斜相BiVO₄,超声波辅助尿素法和水热尿素法具有更好的结晶度,更小的粒径和更大的比表面积。将上述三种不同方法制备的BiVO₄催化剂用来降解红色染料(FN-3G)(Fig. 19e)。普通尿素法制备的BiVO₄催化剂

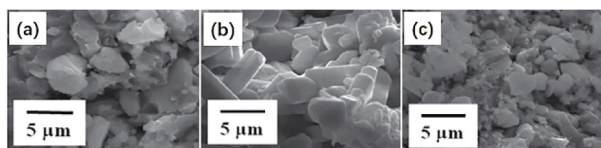


图 18 不同pH条件下得到的BiVO₄催化剂的SEM照片: (a) pH=9; (b) pH=10; (c) pH=11 [58]
Figure 18 SEM images of BiVO₄ catalysts at different pH: (a) pH=9; (b) pH=10; (c) pH=11 [58].

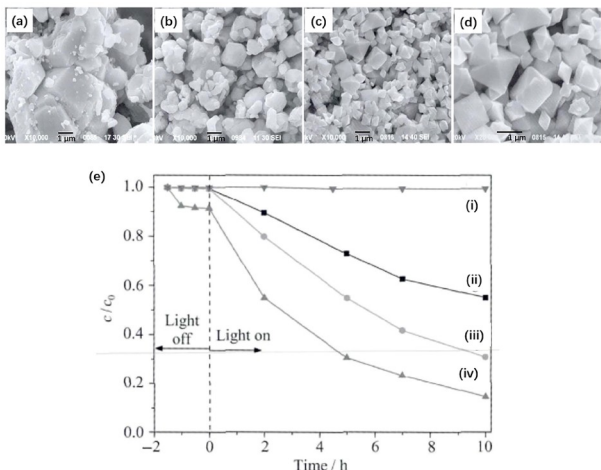


图 19 不同制备方法得到的BiVO₄催化剂的SEM照片: (a) 普通尿素法; (b) 超声波辅助尿素法; (c, d) 水热尿素法. (e) 样品在可见光下对FN-3G的光催化降解曲线 (a: 无催化剂空白实验; b: 普通尿素沉淀法合成的BiVO₄; c: 超声波辅助合成BiVO₄; d: 水热尿素沉淀法合成的BiVO₄) [59]
Figure 19 SEM images of BiVO₄ catalyst obtained by different preparation methods: (a) ordinary urea method; (b) ultrasonic assisted urea method; (c, d) hydrothermal urea method. (e) Photocatalytic degradation curve of FN-3G under visible light (a: blank experiment without a catalyst; b: BiVO₄ synthesized by ordinary urea precipitation; c: BiVO₄ synthesized by ultrasonic-assisted synthesis; d: BiVO₄ synthesized by hydrothermal urea precipitation) [59].

在可见光下, 10 h内对FN-3G染料的降解率达45%. 超声波辅助方法制备的BiVO₄催化剂的降解率有了明显的提高, 达到了69.1%. 水热尿素法制备的BiVO₄催化剂的光催化活性最高, 10 h内达到了85.4%. 三种不同的制备方法得到的BiVO₄光催化剂在光催化活性上产生了一定的差异. 首先, 结晶度影响光催化活性. 水热尿素法和超声辅助方法合成的BiVO₄光催化剂具有较高的结晶度, 这对光催化活性的增高起到了一定的作用. 其次, 吸附能力也影响光催化活性, 而吸附能力跟比表面积有关. 水热尿素法制备的催化剂的比表面积为1.08 m² g⁻¹, 超声辅助法和普通尿素法制备的催化

剂的比表面积分别为0.66和0.16 m² g⁻¹. 由此可见, 水热尿素法制备的催化剂的比表面积最大, 其光催化活性也最好.

Tayebeh Sharifi课题组[60]也对比了水热法和共沉淀法在BiVO₄的合成过程中, EDTA的加入对BiVO₄的形貌产生的影响, 合成过程如图20a所示. 如图20b所示, 在水热法中不加入EDTA时, 得到的BiVO₄具有良好的单斜晶相, 晶面生长良好. 煅烧后晶体发生了聚集(图20c). 加入EDTA后, BiVO₄晶体呈现出尺寸更小的球形, 为单斜晶相(图20d). 煅烧后, 球形颗粒聚集起来, 球形表面的颗粒看起来比较光滑, 没有特定的表面特征(图20e). 采用共沉淀法时, 不加入EDTA, BiVO₄主要是由不规则颗粒组成(图20f), 经过煅烧后, 颗粒变成了具有光滑表面的不规则形状(图20g). 加入EDTA后, 得到了多孔的类纳米结构和微团簇(图20h). 煅烧后, 由于团聚和脱气效应, 球形BiVO₄表面由较小的颗粒组成, 并且堆积形成了不同尺寸的孔(图20i). 以上研究表明, 无论用什么方法, 经过煅烧后, BiVO₄颗粒表面都在煅烧后变得光滑. 通过光电化学(PEC)测试分析可知(图20j), 加入EDTA得到的BiVO₄催化剂比没加入EDTA得到的BiVO₄催化剂具有更小的电荷转移电阻, 并且电荷转移速率更快, 所以, 光电流密度较高. 由水热法合成的BiVO₄催化剂, 煅烧处理对光电流密度并没有产生影响. 共沉淀法中, 煅烧对BiVO₄的形貌和晶相组成产生了重要影响. 煅烧后的BiVO₄催化剂比不煅烧的BiVO₄催化剂的光电流密度要强得多. 上述催化剂中, 通过共沉淀法, 加入EDTA, 并经过煅烧得到的BiVO₄催化剂, 60 min内对双氯芬酸(DCF)的去除率是其他催化剂的2.5倍以上. 所以, EDTA的加入对光催化性能产生了积极的影响, 可以通过调节BiVO₄中两种不同晶相的比例和形貌来提高催化性能.

张萍等人[61]探讨了共沉淀法中反应物初始浓度、pH值、反应温度、反应时间等因素对BiVO₄粒径大小的影响. 图21a展现了反应物初始浓度与产物粒径的关系, 从图中可以看出, 随着反应物初始浓度的增加, 产物粒径逐渐变小. BiVO₄粒子的形成经历了晶核的生成与晶体的生长两个过程, 溶液浓度越大, 则过饱和度和度越大, 生成晶核的速度越快, 数目也越多. 晶核形成以后, 溶质在晶核上不断沉积, 导致晶核不断长大, 粒径较小. 浓度越小, 碰撞越少, 形成的晶核数目少, 生成的晶核粒径就比较大. 但反应初始浓度也不宜过大,

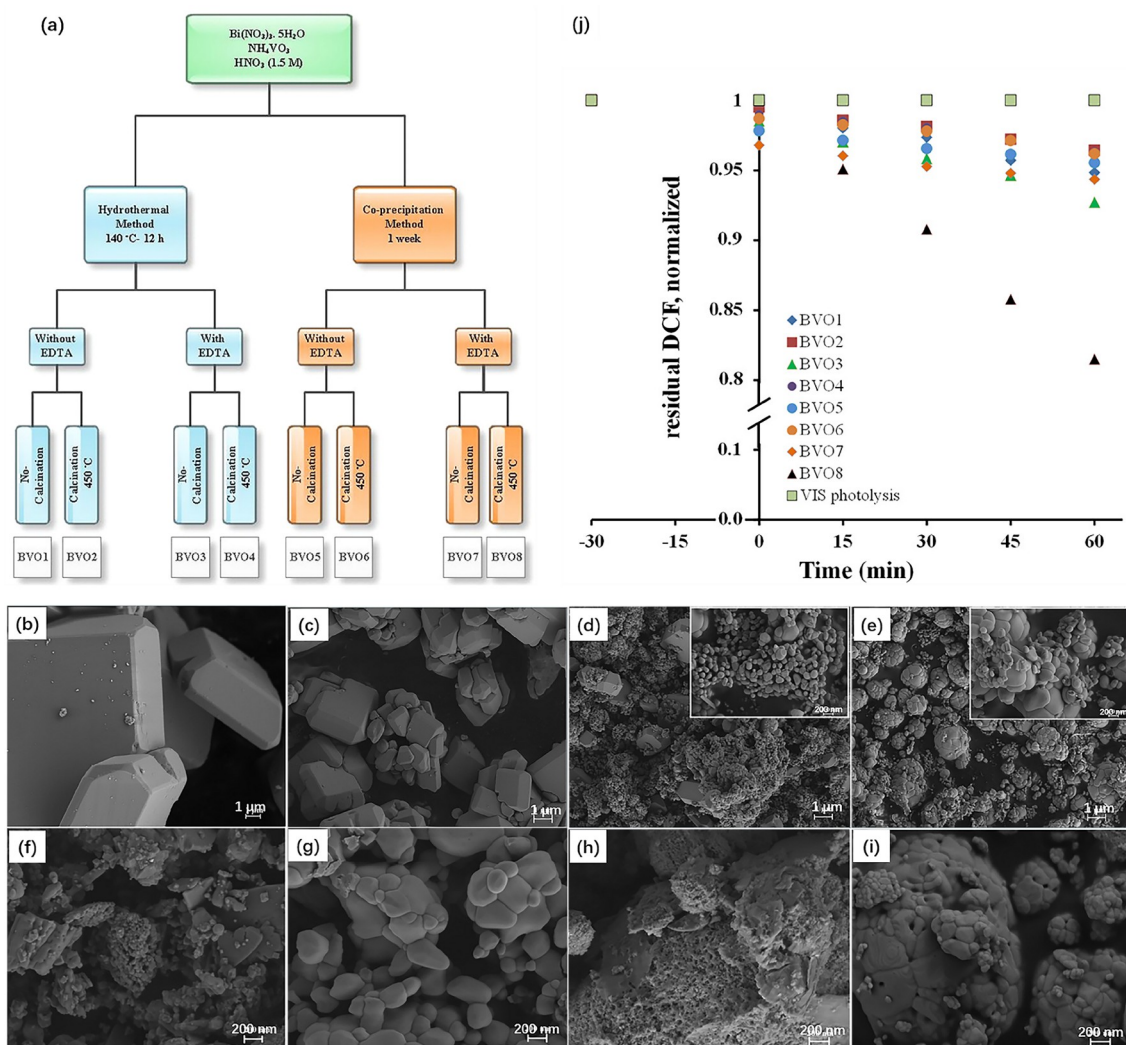


图 20 (网络版彩图) (a) BVO材料的合成过程. EDTA在水热法和共沉淀法中对 BiVO_4 催化剂形貌的影响: (b) 水热法无EDTA; (c) 水热法无EDTA煅烧; (d) 水热法有EDTA; (e) 水热法有EDTA煅烧; (f) 共沉淀法无EDTA; (g) 共沉淀法无EDTA煅烧; (h) 共沉淀法有EDTA; (i) 共沉淀法有EDTA煅烧. (j) 不同催化剂对DCF的去除率^[60]

Figure 20 (Color online) (a) BVO material synthesis process. The influence of EDTA on morphology of BiVO_4 catalysts with the hydrothermal method and co-precipitation method: (b) hydrothermal method without EDTA; (c) hydrothermal method without EDTA calcination; (d) hydrothermal method with EDTA; (e) hydrothermal method with EDTA calcination; (f) coprecipitation method without EDTA; (g) coprecipitation method without EDTA calcination; (h) coprecipitation method with EDTA; (i) coprecipitation method with EDTA calcination. (j) Removal rate of DCF by different catalysts ^[60].

过大的浓度会导致产品颗粒不均匀. 当反应物浓度为 1.0 mol L^{-1} 时得到的 BiVO_4 颗粒分布均匀、粒径较小. 图21b显示了产物粒径与前驱液pH值的关系, 从图中可以看出, 随着前驱液pH的增大, 产物的粒径先增大后减小, 这是因为 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的酸性很强, 即使与 NH_4VO_3 混合后, 溶液的pH值仍然很小, 导致部分 Bi^{3+} 不参加反应, 进而影响产率. 另外, pH值会改变晶面的吸附能力以及晶体的生长速度. 当pH值为6时, 溶液中

的杂质钝化, 晶体表面吸附杂质的能力降低, BiVO_4 晶粒的溶解速率和生长速度达到了最佳的平衡状态. 图21c为反应温度与产物粒径的关系, 从图中可以看出, 随着温度的升高, 产物粒径越来越小. 当反应温度低时, 晶核形成慢且数目少, 形成的晶体粒径大; 温度高晶核形成快且数目多, 使晶核来不及长大, 导致形成的晶体粒径较小. 而且, 在较高温度下生长的晶体, 其质量也会较低温下的晶体质量好. 反应时间对产物粒径

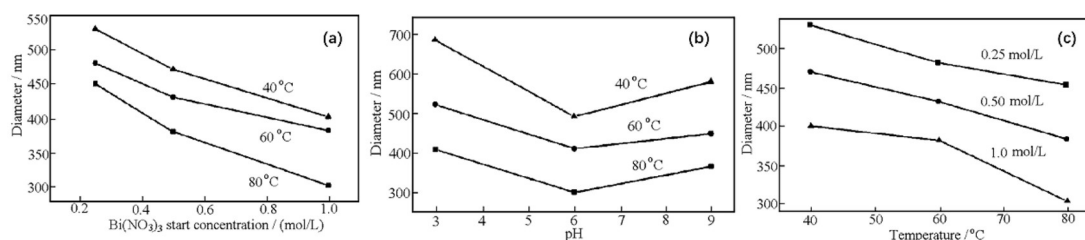


图 21 BiVO₄粒径大小与(a)Bi(NO₃)₃浓度、(b)溶液pH值、(c)反应温度的关系^[61]

Figure 21 Relationships between BiVO₄ particle size and (a) Bi(NO₃)₃ concentration, (b) pH value of solution, (c) reaction temperature ^[61].

也产生影响,如果反应时间较短,则晶体粒径小,但时间太短,晶核得不到生长.但如果反应时间太长,则会得到颗粒很大的粗晶体.反应温度为80℃时,可以得到结晶性良好,粒径较小的晶体.综上所述,反应物初始浓度为1.0 mol L⁻¹、pH值为6、反应温度为80℃时得到了理想的BiVO₄样品.

不同钒源和表面活性剂也会对所得样品的形貌和结构产生影响.高善民等人^[62]发现以NH₄VO₃做钒源时,室温下可得到结晶性良好的四方晶系锆石结构的球形BiVO₄(图22a).而采用NaVO₃作为钒源时,室温下可得到结晶性良好的单斜晶系白钨矿型片状BiVO₄(图22b).同时,研究还发现,70℃时加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)活性剂后,BiVO₄为棒状(图22c);加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)后,BiVO₄为片状(图22d).这是因为加入表面活性剂后,表面活性剂会吸附在产物表面,进行取向生长,从而控制形貌的变化.另外,表面活性剂的有效配位离子或分子与反应原料离子发生配位作用,从而改变形成机理,得到一定形貌的产物.

胶体碳球(CCSs)表面具有带负电荷的-OH和-C=O基团,对金属离子的吸附性较强,有利于Bi³⁺和VO₃⁻离子在表面吸附,使CCSs免于进一步的表面修饰,所以CCSs作为模板剂一直备受研究者的青睐.自Sun等人^[63]首次制备CCSs以来,CCSs作为硬模板被广泛应用于空心球状金属氧化物的制备.一般情况下,金属离子吸附在CCSs表面,通过高温焙烧去除CCSs而得到空心球状的催化材料.Yin等人^[64]采用CCSs为硬模板,焙烧温度为80℃时,Bi³⁺通过静电相互作用锚定在CCSs的表面上.当焙烧温度为100℃时,VO₃⁻与锚定的Bi³⁺反应形成无定形的BiVO₄.经过236℃焙烧,无定型BiVO₄向单斜相BiVO₄转变.继续升高温度到353℃,CCSs模板被除去得到了BiVO₄中空纳米球.其形成过

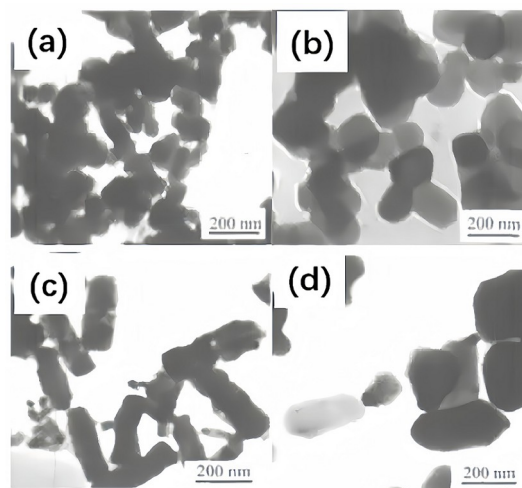


图 22 室温下不同钒源所得的BiVO₄催化剂的TEM照片:(a) NH₄VO₃为钒源;(b) NaVO₃为钒源.70℃时加入不同表面活性剂所得的BiVO₄催化剂的TEM照片:(c) CTAB作为活性剂;(d) SDBS作为活性剂^[62]

Figure 22 TEM images of BiVO₄ catalysts with different V sources at room temperature: (a) NH₄VO₃ as V source; (b) NaVO₃ as V source. TEM images of BiVO₄ catalysts obtained by adding different surfactants at 70 °C: (c) CTAB as active agent; (d) SDBS as active agent ^[62].

程如图23a所示.图23b展示了纳米球的空心结构,壳由尺寸约为100~150 nm的球形纳米颗粒组成,只有一层球形颗粒沿壳的半径堆积.此外,在空心纳米球上进行了选区电子衍射,整个球壳为多晶,这与SEM图像中观察的层次结构一致(图23c上方插图).同时,图23c中的单个纳米颗粒(矩形标记)显示了排列良好的衍射点,表明球形纳米颗粒是单晶的(图23c的底部插图).此外,还研究了BiVO₄空心纳米球的光催化性能,结果显示,在可见光照射下,70 min内RhB溶液被完全降解,这一结果表明了所制备的BiVO₄空心纳米球具有优异的光催化性能.众所周知,BiVO₄的光催化性能跟比表面积有关,BiVO₄空心纳米球具有5.85 m² g⁻¹的

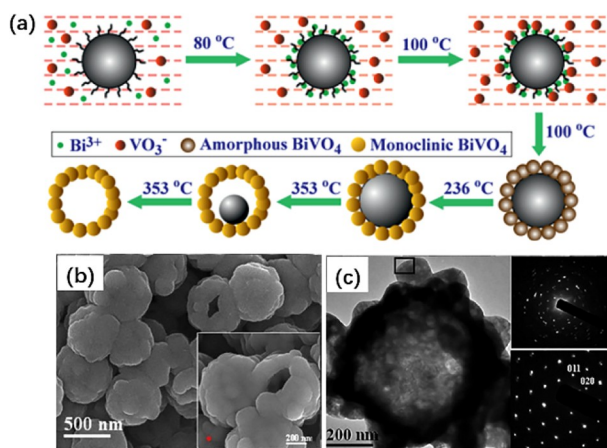


图 23 (网络版彩图) (a) 以胶体碳球为模板制备BiVO₄空心纳米球的过程示意图; (b) 所制备的BiVO₄空心纳米球的SEM照片; (c) 单个BiVO₄空心纳米球的TEM照片^[64]

Figure 23 (Color online) (a) Preparation process diagram of BiVO₄ hollow nanospheres with colloidal carbon spheres as template; (b) SEM images of the prepared BiVO₄ hollow nanospheres; (c) TEM images of a single BiVO₄ hollow nanosphere^[64].

比表面积, 不仅可以增加活性位点, 还可以使可见光与RhB分子进行充分接触, 从而提高其催化性能。

Zong等人^[65]也采用简单的预处理碳质微球牺牲模板法, 通过简单焙烧成功制备了形态均匀、内部结构可控的异质结结构Bi-V-O单壳层和多壳层空心球。

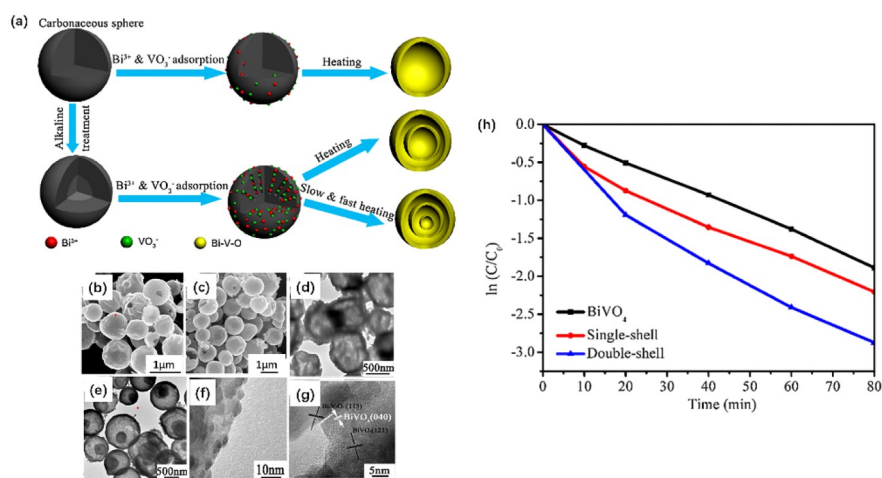


图 24 (网络版彩图) (a) Bi-V-O多壳层空心球形成过程示意图; (b) Bi-V-O单壳空心球的SEM照片; (c) Bi-V-O双壳空心球的SEM照片; (d) Bi-V-O单壳空心球的TEM照片; (e) Bi-V-O双壳空心球的TEM照片; (f) 单个Bi-V-O双壳空心球的TEM照片; (g) 单个Bi-V-O双壳空心球的HRTEM照片; (h) 可见光下Bi-V-O多壳空心球对MB的光降解动力学^[65]

Figure 24 (Color online) (a) Schematic diagram of the formation process of Bi-V-O multi-shell hollow sphere; (b) SEM image of Bi-V-O single-shell hollow sphere; (c) SEM image of Bi-V-O double-shell hollow sphere; (d) TEM image of Bi-V-O single shell hollow sphere; (e) TEM image of Bi-V-O double shell hollow sphere; (f) TEM image of an individual Bi-V-O double-shell hollow spheres; (g) HRTEM image of an individual Bi-V-O double-shell hollow spheres; (h) photodegradation kinetics of MB by Bi-V-O multi-shell hollow spheres under visible light^[65].

其晶相为单斜BiVO₄和正交Bi₄V₂O₁₁的异质结结构。制备路线如图24a所示。在 $R=10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的加热速率下处理少量Bi³⁺和VO₃⁻的碳球时, 碳球表面的Bi³⁺和VO₃⁻离子转变为晶体Bi-V-O。最后, 所有结晶的Bi-V-O纳米粒子交联形成一个单壳空心球体。在相同的条件下, 处理了含有大量Bi³⁺和VO₃⁻的碳质球, 就得到了Bi-V-O双壳空心球。而在低加热速率($R=2^{\circ}\text{C min}^{-1}$)和高加热速率($R=10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)的配合下处理含有大量Bi³⁺和VO₃⁻的碳球时, 有利于得到三壳空心球。所以, 模板中Bi³⁺和VO₃⁻的吸附含量和加热过程是影响多壳中空形貌BiVO₄形成的决定因素。如图24b~e所示, 具有单壳和双壳的Bi-V-O空心球呈均匀的球形形状, 平均直径为800 nm。通过SEM照片可以看出, 单壳空心结构的催化剂表面粗糙, 并且从图24f中可以看出, 双壳空心球由相互连接的颗粒组成。从图24g可以看出, 双壳空心球展现出清晰的晶格条纹, 分别对应于单斜晶BiVO₄和正交晶Bi₄V₂O₁₁粒子的(121)、(040)和(113)晶面。而且, 我们可以从图24g中观察到BiVO₄和Bi₄V₂O₁₁颗粒之间的界面(用白线突出显示), 这说明Bi₄V₂O₁₁与BiVO₄颗粒之间存在明显的界面, 表明异质结结构的形成。我们对制备的单壳和双壳空心球进行了光催化性能测试, 如图24h所示, 在可见光照射下, 双壳空心球对MB的降解效率能达到100%, 单壳空心

球对MB的降解率为75%。这是因为双壳空心球具有多壳空心结构的特点,增加了光的有效利用。同时,Bi₄V₂O₁₁具有较窄的带隙(2.1 eV),可以分离电子-空穴,载流子的迁移效率非常强。根据电感耦合等离子体(ICP)测试,单壳和双壳空心球中Bi₄V₂O₁₁含量分别为14.4和14.9 mol%。Bi₄V₂O₁₁的含量增加,以及BiVO₄与Bi₄V₂O₁₁之间形成了异质结结构,导致了电子-空穴的有效分离,进而提高了光催化活性。

2.4 静电纺丝方法

静电纺丝技术是一种在高电压下生产微-纳米直径超细聚合物纤维的方法。该技术具有成本低、比表面积大,制备纤维种类多样等优点,在医学、传感器、催化、发光等方面有着广阔的应用前景。Andressa Giombelli Rosenberger等人^[66]通过静电纺丝技术制备了聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯/聚乳酸/功能化碳纳米管(PBAT/PLA/MWCNTs)纤维,并通过将纤维进行热处理制备了用于测定甲硝唑的传感器,其合成路线如图25a所示。结果表明,这不仅促进了功能化电纺煅烧多壁碳纳米管形貌的显著变化(如图25b~e),而且,通过此方法制备的传感器具有测定水溶液中甲硝唑的应用前景。本课题组也采用静电纺丝法制备了一系列稀土掺杂的LaOBr-一维纳米荧光粉材料,包括纳米纤维、纳米带以及空心纳米纤维,其制备流程和形貌分别如图25f所示。在相同的测量条件下对比了不同形貌对材料发光性能的影响,通过不同稀土离子的掺杂和掺杂量的调控得到趋于白光的发光材料^[67~69]。另外,本课题组还采用静电纺丝技术制备了一系列POMs基TiO₂纳米纤维催化材料,实现了对噻吩类含硫化物在温和条件下的超深脱硫^[70,71]。

静电纺丝装置的主要组成部分有高压电源、带金属的喷丝仪、收集屏。如图25g所示。在静电纺丝过程中,装有前驱液的注射器和接收屏之间在外加电压条件下产生静电场,聚合物溶液受到静电场力、表面张力和重力等作用。在注射器针尖形成液滴,液滴逐渐被延伸成一个圆锥形,称为泰勒锥。随着电压增大,聚集在泰勒锥上的电荷越来越多,聚合物射流就会形成。最后,在接收屏上得到聚合物纳米纤维。

PVP因具有易溶于有机溶剂、可纺性好和能与多种物质络合的优点,在静电纺丝领域中,经常被用作模板剂。Cheng等人^[72]以PVP为模板剂,采用静电纺丝法

制备了BiVO₄纳米纤维,流程图如图26a所示。随后,在不同温度下对所制备的原始纳米纤维进行焙烧。如图26b~e所示,400℃焙烧时,纤维的形貌没有被破坏,说明聚合物的去除对纤维的形貌没有产生影响,但是,纤维表面存在许多小孔。450℃时,纤维的结构没有产生明显变化。500℃和550℃时,纤维的孔径变小,孔隙变大。孔隙的存在对光降解起到了非常关键的作用,因为它们可以促进反应物和产物的分子运输^[73]。在温度较低时煅烧,比表面积大但结晶度不好,焙烧温度过高时,结晶度好但比表面积较小。所以,500℃焙烧时,PVP和无机盐分解,形成了多孔结构的纳米纤维,这些纤维是由BiVO₄纳米颗粒堆积而成。同时,该样品的比表面积和结晶度都达到最优。此外,通过TEM对多孔BiVO₄材料的微观结构进行了研究。从图中可以看出,400℃和450℃下表现出明显的介孔结构,但焙烧温度升到500℃时,孔隙变大,继续升高到550℃时,孔隙的尺寸已经超过50 nm。这说明了它们具有大孔结构的特征。此外,单个多孔BiVO₄边缘具有明显的晶格条纹,说明多孔BiVO₄结晶性能良好(图26f~i)。焙烧温度影响光催化性能。通过可见光下降解RhB研究不同焙烧温度对BiVO₄纳米纤维光催化性能的影响。结果表明,随着焙烧温度的升高,RhB的降解率也在逐渐升高。500℃时,100 min内降解率能达到100%。众所周知,结晶度和比表面积是影响光催化性能的两个因素,光催化剂具有较高的比表面积可以提供更多的反应位点,结晶度较好可以减少作为光生电子-空穴复合中心的缺陷数量。所以,当焙烧温度很低时制备的BiVO₄纳米纤维光催化剂虽然具有较高的比表面积,但结晶度较差,存在许多光生电子-空穴的复合数量,从而影响了光催化性能。当焙烧温度很高时,虽然可以提高光催化剂的结晶度,但同时比表面积减少,导致了光催化性能降低。所以,500℃焙烧后的BiVO₄纳米纤维光催化剂因其具有较大的比表面积和较高的结晶度,导致其光催化性能优异^[74]。

随后,席鑫等人^[75]以PVP为助纺剂通过静电纺丝技术得到了BiVO₄凝胶纤维,直径为1~2 μm,纤维表面光滑且纤维具有较大的长径比(图27a)。经过100℃焙烧,纤维表面因失水而显得干瘪,PVP的膨胀使得纤维直径增加到3~5 μm(图27b)。温度升高到200℃时,PVP开始炭化,骨架坍塌,凝胶纤维呈现扁平状,纤维更脆且长度变短(图27c)。继续升高温度到300℃,PVP开始

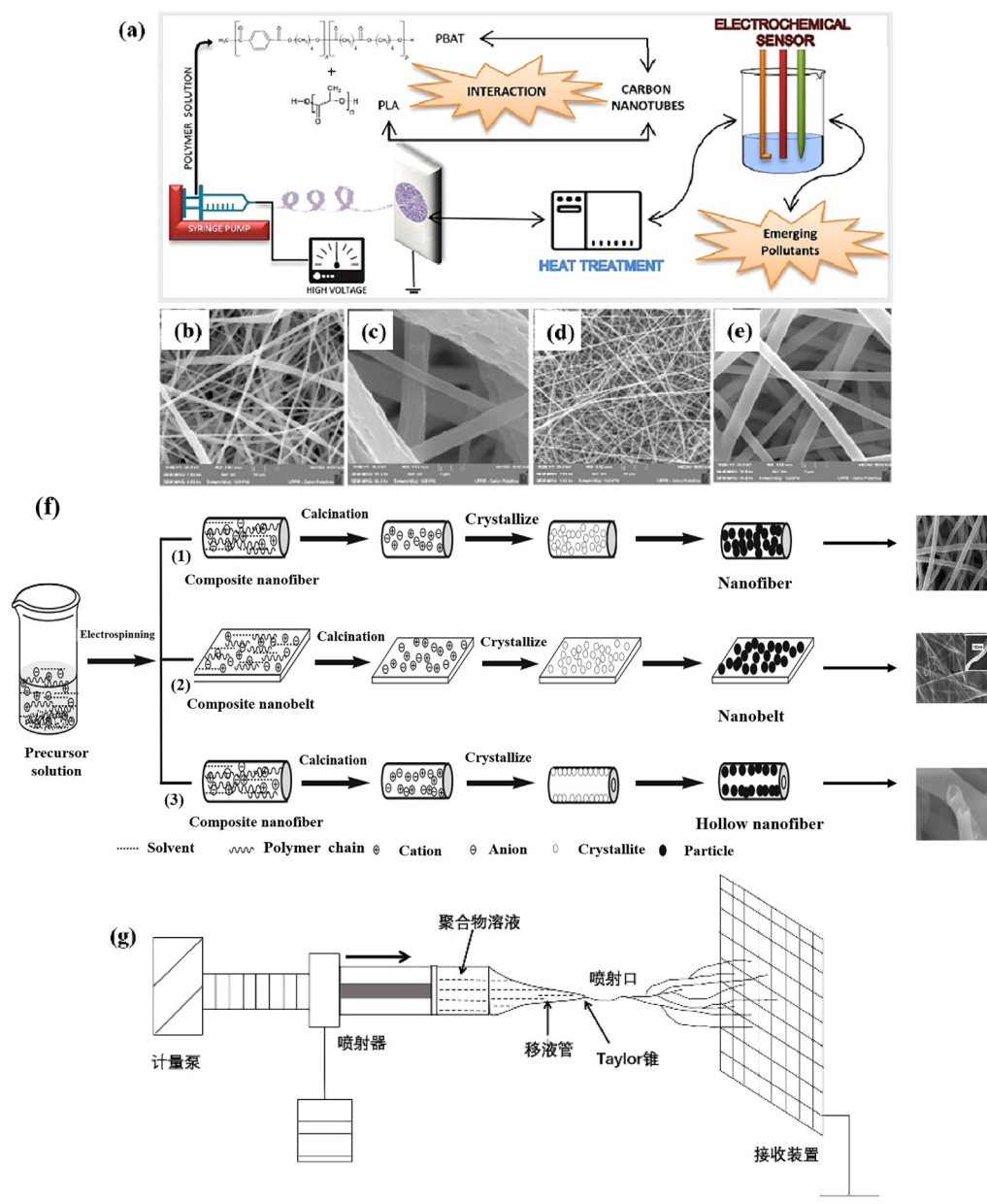


图 25 (网络版彩图) (a) 静电纺丝技术制备PBAT/PLA/MWCNTs纳米纤维传感器的合成路线; (b, c) 不含MWCNTs的PBAT/PLA纳米纤维SEM照片; (d, e) 含有MWCNTs的PBAT/PLA纳米纤维SEM照片; (f) LaOBr:Tb³⁺纳米纤维、纳米带和中空纳米纤维的形成机理示意图和LaOBr:3%Tb³⁺纳米纤维、纳米带、中空纳米纤维的SEM照片^[66,67]; (g) 静电纺丝装置示意图

Figure 25 (Color online) (a) Synthesis route of PBAT/PLA/MWCNTs nanofiber-sensor prepared by electrospinning technology; (b, c) SEM images of PBAT/PLA nanofibers without MWCNTs; (d, e) SEM images of PBAT/PLA nanofibers containing MWCNTs; (f) schematic diagram of formation mechanism of LaOBr:Tb³⁺ nanofibers, nanoribbons and hollow nanofibers and SEM images of LaOBr:3% Tb³⁺ nanofibers, nanoribbons and hollow nanofibers ^[66,67]; (g) diagram of electrospinning device.

分解, 凝胶纤维表面出现孔洞, 同时组成凝胶纤维的BiVO₄颗粒开始长大(图27d)。400℃时, 随着PVP含量的增加, BiVO₄形成开孔状的纤维(图27e)。450℃时, PVP已经完全分解, 500℃时, BiVO₄晶型得到优化(图

27f, g)。550℃时, 其结构对比与500℃时不再发生变化(图27h)。不同温度下焙烧BiVO₄的TEM照片如图27i~l所示, 可以发现较高的焙烧温度提高了样品的表面粗糙程度, 焙烧温度越高, BiVO₄纳米颗粒出现的越多,

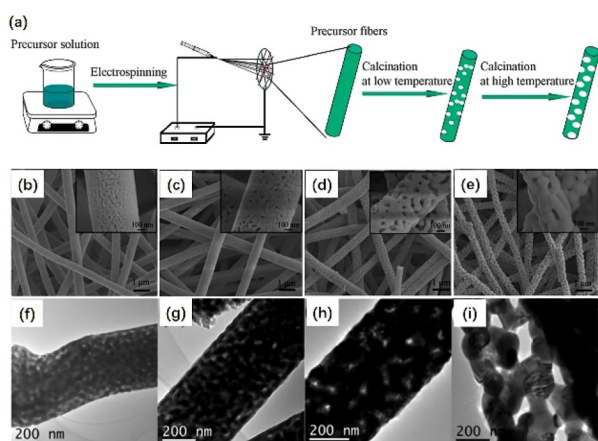


图 26 (网络版彩图) (a) 静电纺丝技术制备BiVO₄纤维流程图; 不同焙烧温度得到的BiVO₄纤维的SEM照片((b) 400 °C、(c) 450 °C、(d) 500 °C、(e) 550 °C)和TEM照片((f) 400 °C、(g) 450 °C、(h) 500 °C、(i) 550 °C) [72]

Figure 26 (Color online) (a) Diagram of BiVO₄ fiber preparation by electrospinning; SEM images ((b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C) and TEM images ((f) 400 °C, (g) 450 °C, (h) 500 °C, (i) 550 °C) of BiVO₄ fibers obtained by roasting at different temperatures [72].

增大了比表面积, 这说明PVP的去除与温度有关。如图27m, 光催化性能表明, 400 °C焙烧时, 光催化性能最差, 这是因为焙烧温度过低时, PVP没有去除完全, 导致其光催化活性低。PVP需要在高温条件下进行焙烧, 使用PVP制备静电纺丝溶胶可以抑制BiVO₄晶体的快速生长, 得到的BiVO₄晶体虽然尺寸较小, 但结晶度良好。晶体尺寸较小可以增加比表面积, 这也说明了为什么在550 °C下焙烧的BiVO₄光催化剂对MB的降解率略高。燃烧过程中PVP的去除也会在BiVO₄内产生了多孔结构, 可以促使反应物种容易到达活性表面。所以, 凝胶纤维经过煅烧后得到的BiVO₄晶粒尺寸较小, 比表面积大, 从而提高了光催化活性。

Liu等人 [76] 也以PVP为模板剂, 采用静电纺丝技术得到了直径约为400 nm的原始纳米纤维, 纤维表面光滑(图28a)。经过400 °C焙烧1 h, 由于无机盐和PVP链的分解, 纤维直径减小到300 nm, 但是外观形貌没有发生改变, 仍然为纤维状(图28b)。当500 °C焙烧1 h, 纤维形貌转变成了竹节状的纤维, 且纤维直径大约为200 nm (图28c, d), 同时, TEM图中典型的一维形态和SEM图也良好地对应(图28f)。这是由于随着温度的升高, PVP全部分解, 晶体生长速度加快, BiVO₄纤维上的分子扩散更活跃, 原子将重组成具有更低化学能状态的形式, 表面变得光滑以降低内能。如图28e所示, 温度升高到

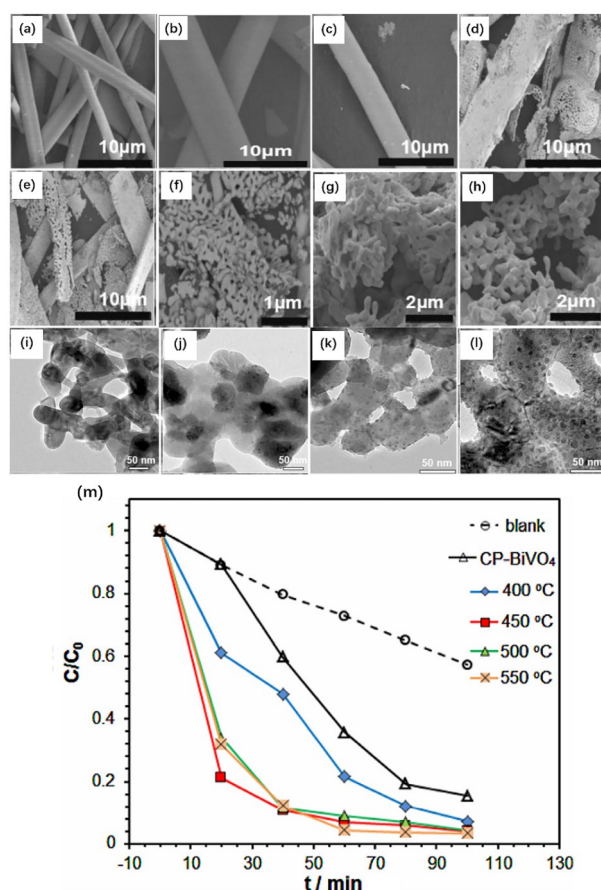


图 27 (网络版彩图) 不同焙烧温度得到的BiVO₄纤维的SEM和TEM照片。SEM: (a) 焙烧前; (b) 100 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C; (e) 400 °C; (f) 450 °C; (g) 500 °C; (h) 550 °C。TEM: (i) 400 °C; (j) 450 °C; (k) 500 °C; (l) 550 °C。 (m) 可见光下, 不同焙烧温度获得的各种光催化剂对MB的催化活性 [75]

Figure 27 (Color online) SEM and TEM images of BiVO₄ fiber at different calcination temperatures. SEM: (a) before calcination; (b) 100 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C; (e) 400 °C; (f) 450 °C; (g) 500 °C; (h) 550 °C. TEM: (i) 400 °C; (j) 450 °C; (k) 500 °C; (l) 550 °C. (m) Catalytic activity of various photocatalysts at different roasting temperatures for MB under visible light [75].

600 °C焙烧1 h, 一维结构已经被破坏, 纤维裂成了棒状。同时, 如图28g所示, 光催化性能测试表明, 在可见光下, 500 °C下焙烧1 h的BiVO₄纳米纤维的光催化性能最好。4 h内对MB溶液的降解率可达87%。而在600 °C下焙烧1 h的BiVO₄纳米纤维的光催化性能较差, 4 h内对MB溶液的降解率为68%。

鲍家俊等人 [77] 也以PVP为模板, 采用静电纺丝技术研究不同焙烧温度对BiVO₄纳米纤维形貌的影响。如图29a~d所示, 400 °C时, BiVO₄形貌为纳米棒状。450 °C时, BiVO₄形貌一半为纳米棒状, 一半为纳米纤

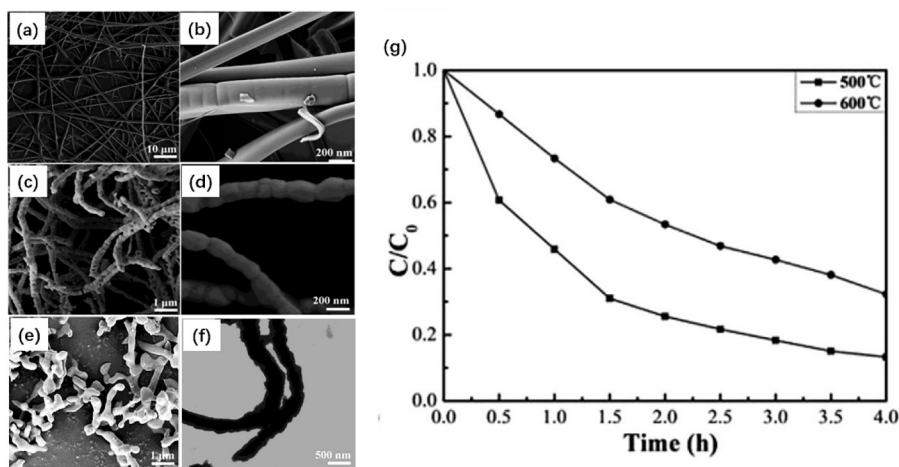


图 28 不同焙烧温度下BiVO₄纤维的SEM照片: (a) 原始纤维; (b) 400 °C; (c, d) 500 °C; (e) 600 °C. (f) BiVO₄纤维在500 °C下焙烧的TEM照片. (g) 500 °C和600 °C焙烧1 h的BiVO₄样品对MB的降解图 [76]

Figure 28 SEM images of BiVO₄ fiber at different roasting temperatures: (a) raw fiber; (b) 400 °C; (c, d) 500 °C; (e) 600 °C. (f) TEM images of BiVO₄ fiber roasted at 500 °C. (g) Degradation of MB in BiVO₄ samples roasted at 500 and 600 °C for 1 h [76].

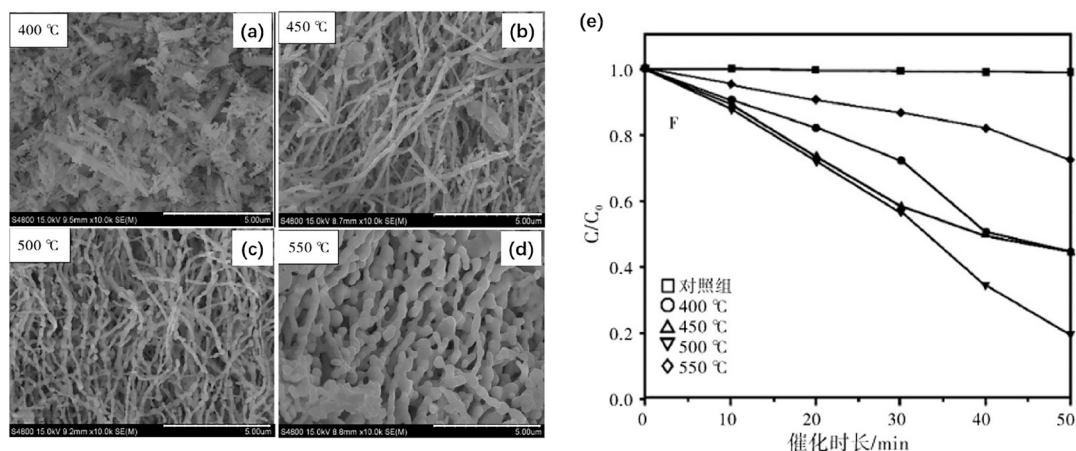


图 29 不同焙烧温度下BiVO₄纳米纤维的SEM照片: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C. (e) 不同烧结温度下制备的BiVO₄纳米纤维对RhB的降解率 [77]

Figure 29 SEM images of BiVO₄ nanofibers at different roasting temperatures: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C. (e) Degradation rate of RhB by BiVO₄ nanofibers prepared at different sintering temperatures [77].

维状。这是因为在反应过程中Bi³⁺发生水解、聚合等化学反应, 形成了溶胶, 进而生成凝胶棒。500 °C时, BiVO₄纳米纤维呈带状结构, 连续性较好, 没有团聚现象, 直径大小不一, 尺寸在500~1000 nm之间, 表面光滑, 互相没有粘连。当温度高于500 °C时, 组成纳米纤维的颗粒出现了团聚导致组成纤维的颗粒尺寸较大。如图29e所示, 500 °C焙烧得到的BiVO₄纳米纤维的光催化性能最好, 50 min内对RhB的降解率为80.5%。这是

因为500 °C下焙烧的样品相较于其他样品具有较大的比表面积, 让RhB分子与电子-空穴对得到充分接触, 从而提高光催化活性。400 °C和450 °C焙烧得到的BiVO₄催化剂的光催化活性相近, 都为54%左右, 550 °C焙烧的BiVO₄催化剂光催化活性最差, 仅为28.5%。是因为焙烧温度过高, 导致颗粒团聚造成颗粒尺寸较大, 比表面积较小, 电子-空穴对的数量减少, 所以光催化活性较差。

综上所述,以上课题组均采用PVP为模板剂,通过静电纺丝技术得到了BiVO₄纳米纤维,并且发现焙烧温度400℃时,纤维结构都没有被破坏,形成开孔状纤维。450℃焙烧时,纤维结构没有发生明显变化,但PVP已经分解完全。500℃焙烧时,BiVO₄有序生长,形貌规则。晶体生长加快,孔隙开始变大,基本没有杂质,无凝聚现象发生。550℃焙烧时,晶型基本不再改变,但温度过高会导致团聚现象发生。所以,最佳的焙烧温度是500℃,此时得到的BiVO₄样品形貌和晶型都较好。

2.5 其他方法

随着方法学的不断发展,BiVO₄催化剂的制备方法除了上述常用的制备方法外,还可以通过回流法、固相法等方法制备。

回流法是采用易挥发的有机溶剂溶解原料,溶液在加热过程中溶剂蒸馏出后又被回流到原溶液中,这样循环往复,最后获得产物。Wang课题组^[29]通过简单回流法合成了BiVO₄纳米微管,BiVO₄微管的生长可以作为一种溶解-再结晶诱导的浓度耗尽机制。其过程如图30a所示。起初以无定型的颗粒作为前驱体,反应开始时,无定型的颗粒团聚并且晶化形成四方相BiVO₄。80℃持续回流,纳米颗粒经历溶解再结晶的过程。再结晶过程中晶相由四方相向单斜相转变。所以,单斜相BiVO₄成核,并且趋向于形成微棒花状形貌。由于在80℃时,溶解和再结晶速率的不同,微棒花状BiVO₄不断生成,大块BiVO₄逐渐减少,因此没有足够的BiVO₄继续生长成微棒,所以最终形成了微米管。如图30b所示,当反应时间为3 h时,除了纳米颗粒外,还有一些花状的方形微管,如图30b中插图所示,几个较小的小花是由几个正方形的微枝形成的,边长约为500 nm,长度约为1 μm,这表明管状结构生长在微棒上。当反应时间增长到6 h时,样品几乎是由正方形的微管花组成,长度约为2~5 μm,从图30c中的插图可以看出,单个管具有明显的正方形截面,边长大约为800 nm,壁厚大约为100 nm。从图30e可以看出,大量样品为花状,其内部为中空结构。从图30f可以看出,微管是单晶的,从图30g清晰的晶格条纹也可以看出微管的高结晶度和单晶性质,其晶面间距 d 分别为0.581和0.468 nm,与单斜BiVO₄的(020)和(011)的晶格间距一致。HRTEM和SAED模式均显示微管沿[010]方向生长。随着回流时

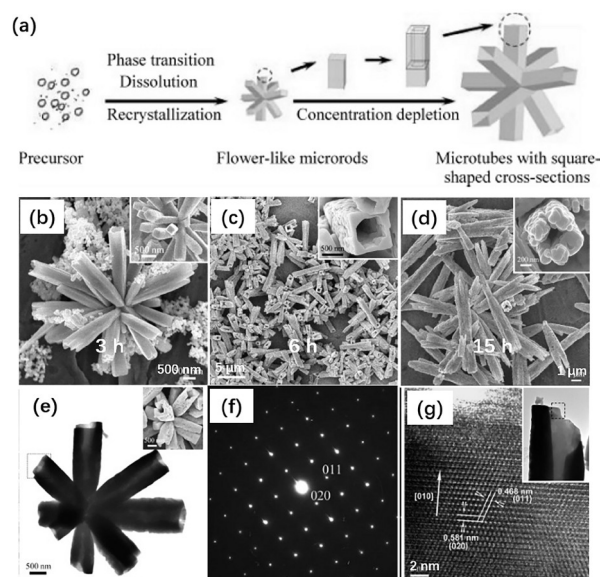


图30 (a) 微管花状BiVO₄的形成过程的示意图。不同合成时间得到的BiVO₄催化剂的SEM照片: (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 15 h。微管花状BiVO₄催化剂的(e) TEM照片、(f) SAED照片和(g) HRTEM照片^[29]

Figure 30 (a) Schematic diagram of the formation process of BiVO₄ flower-like microtubules. SEM images of BiVO₄ catalysts at different reaction times: (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 15 h. (e) TEM image, (f) SAED pattern, (g) HRTEM image of BiVO₄ flower-like microtubules^[29].

间的逐渐增长,微管越来越长,当时间延长到15 h时,形成了长度为10 μm的微型管,微管的空心部分仍然保留(图30d)。光催化性能测试结果表明,BiVO₄微管在180 min内对RhB的降解率高达96%,比固态法制备的BiVO₄催化剂的降解率(16%)高很多,这说明微管形貌中的管状结构和花状形态对光催化活性起到了关键作用。

固相法是将含有所需元素的金属化合物进行混合,让其一定温度下发生反应,并得到最终产物。原料混合的均匀性和加热时间长短都是影响反应的因素。肖强华等人^[78]采用低温固相法,将Bi(NO₃)₃·5H₂O与NH₄VO₃直接混合研磨,120℃下焙烧12 h制备BiVO₄,其尺寸较小。而且,可以通过控制研磨时间来控制BiVO₄的晶体结构。如图31所示,研磨15 min制备的BiVO₄纳米颗粒表面比较粗糙,颗粒均匀,尺寸范围为0.9~1.6 μm。研磨30 min制备的BiVO₄纳米颗粒,颗粒大小同样比较均匀,尺寸范围为0.5~0.8 μm。这是因为,采用低温固相法研磨让其分子扩散速率较慢,晶核不会生长太快,所得样品尺寸较小。

3 POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄催化剂的光催化性质研究进展

目前, BiVO₄作为光催化剂还存在以下不足: 光生电子-空穴复合速率较快、比表面积较小、光利用率不高等. 近些年, 大量的工作都致力于解决以上问题, 如通过金属或非金属掺杂、金属氧化物的负载、POMs的修饰、MOFs材料的改性、碳材料的负载等等. POMs因具有种类丰富, 结构复杂, 热稳定好和良好的光化学性质, 近些年来已被应用在多个领域. 其作为一种半导体, 它与半导体金属氧化物有相似的电子属性, 即POM具有与半导体导带、价带相似的最高占据分子轨道(HOMO)、最低未占分子轨道(LUMO)轨道, HOMO与LUMO之间的能级差表明了半导体的带隙宽度^[79]. 然而, 虽然POMs的应用比较广泛, 但POMs具有较好的可溶性, 反应后很难回收再利用. 所以, 近些年人们尝试将POMs与半导体进行复合制备新型催化剂以提高催化性能. 例如, Zhang等人^[80]制备了负载POMs的BiVO₄纳米复合光阳极材料, 用于光电化学气体传感检测NO₂. 与纯BiVO₄相比, BiVO₄/PW₁₂对50 ppm NO₂表现出了32.8%的高响应, 是纯BiVO₄响应的三倍, 并表现出了优异的重现性和选择性. 这说明在BiVO₄中引入POM可以提高光电流响应和气体传感功能, 增加了电荷-空穴的分离效率, 提高了催化活性. 除POMs外, MOFs材料作为近些年新兴的微孔材料, 具有比表面积高, 丰富可调的活性位点以及类半导体的优势, 已经被研究人员广泛关注. 将BiVO₄与MOFs复合可以降低电子-空穴复合率, 提高量子效率. 例如, Tan等人^[81]通过一步溶剂热法制备了BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)光阳极材料, 经过150 min可见光辐照后, BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)光阳极材料对苯酚的最佳降解效率达到96.5%. 而且, 具有合适导带和价带的MOFs与BiVO₄进行耦合后, 也成为了理想的光阳极材料^[82,83]. Fu等人^[84]采用水热法也制备了BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)复合材料, 将其应用在染料的降解废水处理上, 当Bi:Ti摩尔比为1:1时, 2 h内对孔雀绿(MG)、MB、和污染物(Cr(VI))进行同时去除, 去除率分别为98.1%、99.7%和41%. 这是因为NH₂-MIL-125的存在显著抑制了BiVO₄中光生电子和空穴的重组, 导致光催化活性增强. 所以, 将BiVO₄与MOFs进行复合不但可以形成异质结改善BiVO₄中光生电子-空穴容易复

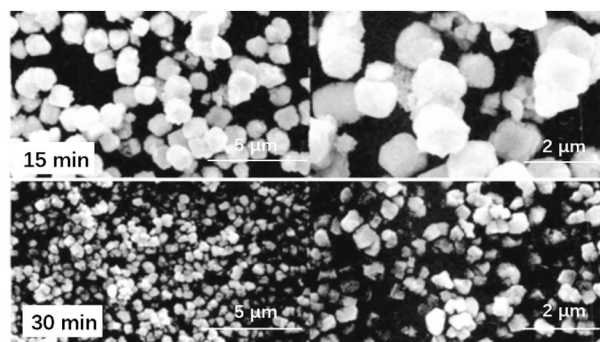


图 31 不同研磨时间得到的BiVO₄催化剂的SEM照片^[78]

Figure 31 SEM images of BiVO₄ catalysts with different grinding times ^[78].

合的缺点, 还可以在光催化过程中增加更多的催化活性位点, 从而提高光催化性能.

通过金属、非金属以及氧化物对BiVO₄的改性研究已有综述报道^[85~88], 但目前还没有看到针对POMs、MOFs对BiVO₄进行改性的综述, 因此, 本文选择了POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄在光催化领域的应用来进行详细综述.

3.1 光催化降解染料和抗生素类物质

环境污染问题仍是当今世界重点关注的难题之一. 要实现联合国可持续发展议程中人类健康福祉和清洁饮水两大目标的关键是解决水污染问题. 染料行业产生的大量染料废水制约着水污染问题的解决. 目前, 染料废水处理技术主要包括化学法、生物法和物理法. 其中, 化学法是在催化剂存在条件下, 将废水中的有毒有害物质转变成无毒无害或低毒少害的物质, 最终达到净化染料废水的效果. 其中, 催化剂能够简单回收再利用, 可以大大降低废水处理的成本^[89]. 与此同时, 研究者们发现通过外场能量的协同作用能够加快催化剂处理废水的速率, 而太阳能作为一种取之不尽用之不竭的可再生清洁能源, 已经广泛用于催化领域. 因此, 开发高效光催化剂仍是目前解决水污染问题的研究热点.

表1列举了POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄催化剂光催化降解污染物的反应条件和活性对比.

3.1.1 纯BiVO₄的光催化机理

目前对于纯BiVO₄的应用多集中于光催化降解有机污染物和光电化学分解水方面. 在光催化降解有机

表 1 POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄催化剂光催化降解污染物的测试条件和活性对比

Table 1 Comparison of test conditions and activity of POMs/BiVO₄ and MOFs/BiVO₄ catalysts for photocatalytic degradation of pollutants

催化剂	催化剂用量	催化底物及浓度	光源	反应时间 (min)	降解效率 (%)	参考文献
BiVO ₄ /MIL-125(Ti) (Bi:Ti=3:2)	25 mg	RhB (10 mg L ⁻¹)	500 W 氙灯 (λ=420 nm)	180 min	92%	[90]
BiVO ₄ /NH ₂ -MIL-125(Ti) (0.1BT)	20 mg	RhB (10 mg L ⁻¹)	500 W 氙灯 (λ=420 nm)	60 min	95%	[91]
BiVO ₄ /NH ₂ -MIL-125(Ti) (BVNM30)	100 mg	RhB (20 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ=420 nm)	120 min	90%	[92]
BiVO ₄ /NH ₂ -UiO-66 (BVNU40)	100 mg	RhB (20 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ=420 nm)	150 min	90%	[92]
Ce-BDC/BiVO ₄ (3:1)	10 mg	RhB、MB、MO (10 mg L ⁻¹)	阳光	180 min	RhB:86.07% MB:88.08% MO:74.7%	[93]
10 wt.% PW ₁₂ /BiVO ₄	30 mg	MB (10 mg L ⁻¹)	500 W 氙灯 (λ=420 nm)	360 min	93%	[94]
BiBDC/BiVO ₄	20 mg	TC (10 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ>420 nm)	30 min	TC:97.9%	[95]
BiBDC/BiVO ₄	20 mg	CIP (10 mg L ⁻¹) BPA (5 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ>420 nm)	60 min	CIP:76.3% BPA:45.6%	[95]
1 wt.% CoWO/BVO	50 mg	MB (20 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ>420 nm)	150 min	97%	[96]
1 wt.% CoWO/BVO	50 mg	TC (20 mg L ⁻¹)	300 W 氙灯 (λ>420 nm)	120 min	78%	[96]

污染物中, 一般都是利用光催化剂产生的活性物种(如羟基自由基、超氧阴离子自由基、空穴等)氧化分解水体的有机染料、抗生素等难降解物质, 达到净化水质的目的. BiVO₄在光照条件下被激发时, 降解有机污染物主要遵循三个步骤: (1) 光生电子-空穴的产生; (2) 生成的光生电子-空穴被分散到半导体表面; (3) 表面的活性位点进行光氧化和光还原反应. BiVO₄的光催化活性受多种因素的影响, 其中就包括合成方法, Tan课题组^[50]采用微波水热法通过调节pH得到了四方与单斜的混相BiVO₄, 研究发现混相BiVO₄具有较高的光催化性能, 对RhB溶液降解率达到了97%. 这是因为tz-BiVO₄的带隙为2.9 eV, 价带和导带分别由O_{2p}轨道和V_{3d}轨道形成. ms-BiVO₄的CB由V_{3d}轨道组成, 其VB由O_{2p}和Bi_{6s}组成(O_{2p}和Bi_{6s}的杂化轨道). Bi_{6s}的存在导致价带的能级更负, 从而ms-BiVO₄带隙较小. 两种晶相共存时类似于半导体耦合, 在紫外光照射下, tz-BiVO₄和ms-BiVO₄价带中的电子被激发到它们的导带, tz-BiVO₄和ms-BiVO₄能带位置的差异提高了电子和空穴的分离效率, 延长了电子和空穴的寿命, 限制了载流子的复合, 从而提高了光催化性能. A Juliat Josephine课题组^[58]也通过共沉淀法制备了BiVO₄光催

化剂, 探究了pH为9、10、11对RhB的光催化降解效率. 结果表明, pH为10时, 光催化效果最好, 180 min内对RhB的降解率达到了90%. 这是因为该光催化剂得益于较高的光学吸收率和光生载流子分离来提高光催化活性. 此外, Cheng等人^[72]由静电纺丝技术制备的BiVO₄纳米纤维对降解RhB表现出了优异的光催化性能. 优异的光催化性能可归因于BiVO₄纳米纤维具有大的比表面积, 为反应过程中提供了更多的活性位点. 而且在可见光照射下, BiVO₄可以被激发电子-空穴对, 价带中的电子被激发到导带上, 在价带上留下空穴. 由于空穴的氧化能力低于形成·OH的氧化还原电位, 所以, 空穴不能跟水中的OH⁻形成·OH. 电子与O₂反应生成的O₂^{·-}是降解RhB的主要活性物种. 同时, RhB也吸收可见光, 在可见光照射下, 分子内π-π*键发生跃迁, 引起光生电子向激发态转移, 然后立即被注入到BiVO₄的CB上, 被O₂捕获形成O₂^{·-}来降解RhB.

光催化分解水是利用光催化剂产生的光生电子和空穴分别还原和氧化水分子, 从而产生H₂和O₂的过程. BiVO₄由于窄带隙和高的空穴价带位置, 在可见光下可以有效地催化分解水. 但是BiVO₄的电子-空穴迁移效率较低, 可以通过对BiVO₄对其晶面的调控来促进

电子-空穴分离. 李灿院士课题组^[44-47]对BiVO₄晶面的调控有深入的研究. 例如, BiVO₄的(040)晶面对于光催化活性起着关键作用. 因为(040)晶面是具有BiV₄多原子中心的特殊面, BiV₄可以提供氧桥和多配位氧原子, 有利于析O₂过程中的多电子转移, 提高光催化活性. BiVO₄晶面簇之间的能级差异也是影响光催化性能的重要因素. 如BiVO₄的{010}晶面簇和{011}晶面簇之间存在能级差异, 光激发下, 能级差异可以让{011}晶面簇的电子转移到{010}晶面簇, 而空穴从{010}晶面簇转移到{011}晶面簇, 导致电荷和空穴分离, 而且, 不同的晶面簇分别为氧化反应和还原反应提供活性位点, 提高氧化还原反应速率, 增强光催化性能. BiVO₄的{010}和{110}晶面簇之间也存在能级差异, 所以电子可以从{110}晶面簇转移到{010}晶面簇, 导致电子和空穴分别在{010}和{110}面上积累, 晶面簇之间的能级差异促成了电子-空穴的分离, 从而提高了光催化活性.

由此可见, 通过合成手段可以对BiVO₄的晶相、形貌、晶面进行调节来提高其光催化活性. 首先, BiVO₄本身具有结构多样性, 是良好的光催化材料, 对光响应良好, 在光照射下, 能被激发电子-空穴对. 其次, 形貌是影响光催化性能的关键因素, 通过不同合成方法制备不同形貌的BiVO₄光催化剂, 以此来增加催化剂本身的比表面积, 为反应提供更多的催化活性位点, 从而提高光催化性能. 此外, 可以通过合成方法调节晶相、晶面之间的比例, 因为不同的晶相、晶面之间存在着能级差异, 类似于半导体耦合, 这促进了电子-空穴的分离, 增强了光催化活性.

3.1.2 MOFs/BiVO₄复合材料

20世纪末, 随着金属有机框架材料的广泛研究, 选取具有合适带隙的MOFs材料改性BiVO₄, 能够有效抑制光生电子-空穴的复合. 另外, MOFs材料具有大的比表面积、可调的结构和孔径, 因此, 在光催化领域备受关注.

丁洁等人^[90]采用两步水热法得到了BiVO₄/MIL-125(Ti)复合材料. 当Bi:Ti摩尔比为3:2的BiVO₄/MIL-125(Ti)复合材料催化剂在180 min可见光照射下, 92%的罗丹明B被降解. 并且循环使用性也较好(图32a, b). 从机理方面来看, 在光照条件下, 罗丹明B和BiVO₄都能激发出电子, 激发的电子可以将Ti-O键中的Ti⁴⁺还

原成Ti³⁺. Ti³⁺具有较强的还原能力, 可以把吸附在MIL-125(Ti)表面的O₂还原成·O₂⁻, 形成的·O₂⁻自由基可以把罗丹明B降解为CO₂和H₂O. 由于BiVO₄的带隙为2.31 eV, VB带隙为2.29 eV, 小于(电极电势 $\varphi(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=+2.38\text{ eV}$), 不能将H₂O氧化为·OH, 所以, BiVO₄在光照下产生的空穴直接参与氧化反应, 降解罗丹明B. 所以, h⁺和·O₂⁻是反应中主要的活性物种, 这也说明了BiVO₄和MIL-125(Ti)之间的异质结构促进了电子-空穴对的有效分离, 从而使复合物的催化性能得到了提高(图32c).

由于MIL-125(Ti)对光的吸收主要集中于350 nm, 而氨基化后得到的NH₂-MIL-125(Ti)可以将吸收光谱扩展到可见光区(大约550 nm), 成为一种可见光驱动的光催化材料. 丁艳花^[91]采用水热法得到的BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)复合材料, 20 mg该催化剂(BiVO₄基体添加质量为0.1 g, 简称0.1BT)在光照60 min时能够将50 mL的RhB (10 mg L⁻¹)降解95%. 随后, 方宇^[92]在室温条件下采用超声辅助化学沉淀法得到BiVO₄, 之后又采用溶剂热法也得到了BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)复合材料. 当BiVO₄化合物的负载量为钛酸四丁酯质量的30% (简称BVNM30)时, 使用100 mg该复合催化剂, 光照120 min, 对100 mL的RhB (20 mg L⁻¹)的降解率达到90%. 由此可见, 如图33a, d所示, 不同的制备方法得到的BiVO₄/NH₂-MIL-125(Ti)复合催化剂均具有较好的光催化降解RhB的性能. 并且都能循环使用5次降解效率不会明显降低(图33b, e). 将BiVO₄和NH₂-MIL-125(Ti)两者复合后使得材料的比表面积增大, 同时也提供了更多的活性位点. 从能带结构来看, BiVO₄与NH₂-MIL-125(Ti)的能带匹配度高, 有利于活性物质的产生, 提高催化活性. 在可见光照射下, BiVO₄与NH₂-MIL-125(Ti)都能被光激发产生光生电子-空穴对, 由于NH₂-MIL-125(Ti)的导带电位比BiVO₄的更负, 与BiVO₄形成了良好的异质面效应, 所以, NH₂-MIL-125(Ti)导带上的电子很容易转移到BiVO₄导带上. 同时, BiVO₄的价带电位比NH₂-MIL-125(Ti)的价带电位更正, 有利于BiVO₄价带上产生的空穴转移到NH₂-MIL-125(Ti)的价带上. 因此, 导带和价带能级之间的差异有益于光生电子和空穴分离, 从而提高量子效率, 使得复合材料的光催化效率提高(图33c, f).

此外, NH₂-UiO-66具有大的比表面积、良好的孔结构和结构可调控性等优点, 近年来, 在催化领域展现

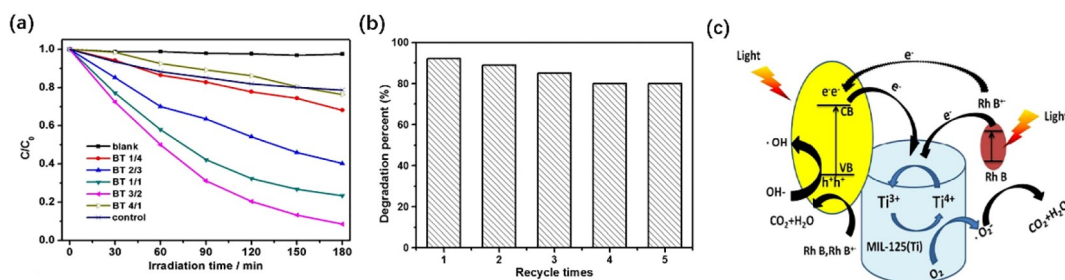


图 32 (网络版彩图) (a) 可见光照射下不同Bi:Ti摩尔比的催化剂降解RhB的效果对比图; (b) 当Bi:Ti摩尔比为3/2得到的BiVO₄/MIL-125(Ti)复合材料催化剂降解RhB的重复性; (c) Bi:Ti摩尔比为3/2得到的BiVO₄/MIL-125(Ti)复合材料催化剂光催化降解罗丹明B的机理图^[90]

Figure 32 (Color online) (a) Comparison of catalytic effects of different catalysts with different Bi:Ti molar ratios under visible light; (b) repeatability of BiVO₄/MIL-125(Ti) composite catalysts with Bi:Ti of 3/2; (c) schematic diagram for RhB degradation over BiVO₄/MIL-125(Ti) composite catalysts with Bi:Ti of 3/2 under simulated solar light irradiation [90].

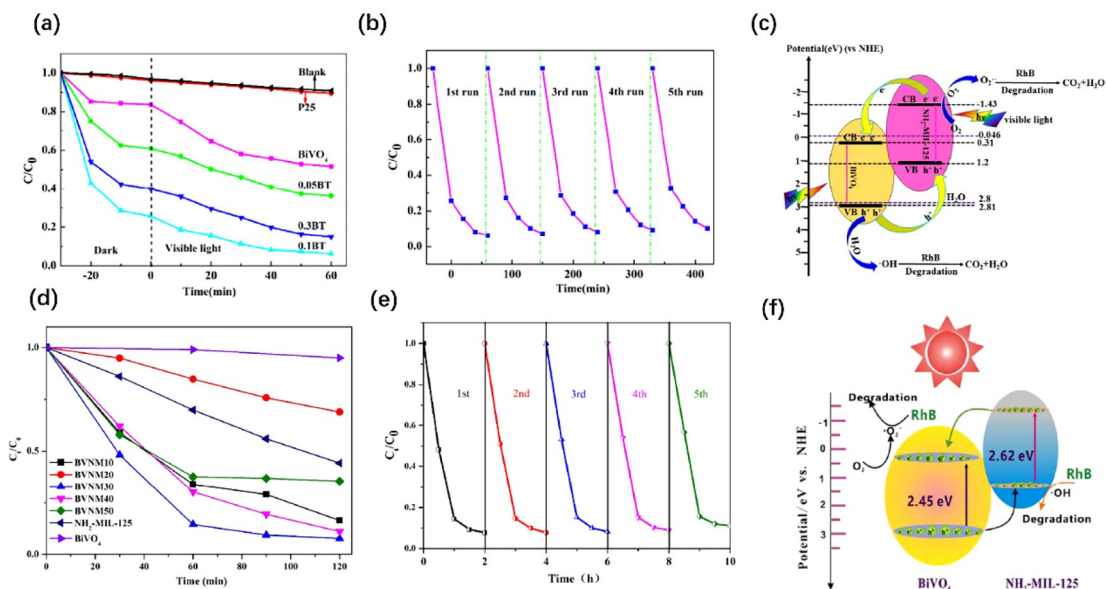


图 33 (网络版彩图) (a) BiVO₄和BT样品光催化降解RhB的性能曲线; (b) 0.1BT光催化剂的循环稳定性研究; (c) 可见光照射下, 0.1BT降解RhB的可能光催化机理; (d) 可见光下, BVNM系列复合材料降解罗丹明B染料性能曲线; (e) BVNM30样品循环降解效率; (f) 可见光下BVNM复合光催化材料降解罗丹明B机理图^[91,92]

Figure 33 (Color online) (a) Performance curves of BiVO₄ and BT samples for photocatalytic degradation of RhB; (b) study on the cyclic stability of 0.1BT photocatalyst; (c) possible photocatalytic mechanism of degradation of RhB by 0.1BT under visible light irradiation; (d) in visible light, the degradation performance curve of RhB dye by BVNM series composites; (e) cyclic degradation efficiency of BVNM30 sample; (f) degradation mechanism of RhB by BVNM composite photocatalytic material under visible light [91,92].

出了巨大优势, 所以, 方宇^[92]还采用室温条件下的超声辅助化学沉淀法结合微波合成法制备了BiVO₄/NH₂-UiO-66复合光催化剂。如图34a, b所示, 采用BiVO₄的负载量为ZrCl₄质量的40%的催化剂(简称BVNU40), 150 min内可见光降解RhB的效率达到90%。催化剂重复使用5次效率没有明显降低。因此, 催化剂的稳定性良好。自由基捕获实验验证了光催化过程中

h⁺、·OH和·O₂⁻三种活性物种协同发挥作用增强光催化降解效率。从机理方面看(图34c), 在可见光照射下, BiVO₄和NH₂-UiO-66都可以被激发产生光生电子-空穴对, 电子被激发到导带上, 价带上产生空穴。由于BiVO₄的价带电势和导带电势都低于NH₂-UiO-66, 所以, NH₂-UiO-66导带上的电子跃迁至BiVO₄的导带上, 在NH₂-UiO-66价带上富集空穴, 形成异质面效应。并

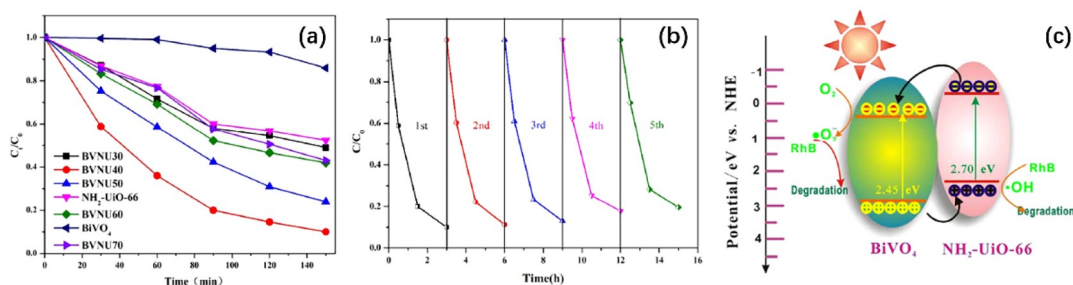


图 34 (网络版彩图) (a) 可见光下BiVO₄、NH₂-Uio-66和BVNU系列复合材料降解RhB效率; (b) 样品BVNU40循环降解效果; (c) 可见光下BVNU复合材料光催化降解机理^[92]

Figure 34 (Color online) (a) Degradation efficiency of RhB by BiVO₄, NH₂-Uio-66 and BVNU composites under visible light; (b) cyclic degradation effect of sample BVNU40; (c) photocatalytic degradation mechanism of BVNU composites under visible light ^[92].

且由于能级差异, 电子和空穴可以分离, 增加量子效率, 从而提高光催化活性. 由此可见, BiVO₄与NH₂-Uio-66的复合不仅提高了光生电子的分离效率, 而且增加了对可见光的吸收范围, 其吸收峰位置大约为 550 nm.

Ce-BDC是以Ce-O簇为金属中心, NH₂-BDC (2-氨基对苯二甲酸)为有机配体形成的空心球结构的Ce-基MOFs, 为n-型半导体, 具有很好的光吸收性能. 在Ce-BDC中, Ce为+4价, 具有4f空轨道, 有利于接收配体转移的电子. 同时, 配体上的-NH₂基团为电子转移提供有利环境, 有助于电荷的转移. Ce-BDC与BiVO₄结合能形成I或II型异质结结构, Ce-BDC上的HOMO-LUMO轨道构型能够接收BiVO₄激发产生的电子, 从而延长了光生电子的寿命. Kuila等人^[93]采用溶剂热法合成了单斜相Ce-BDC/BiVO₄ II型异质结结构催化剂, 其中BiVO₄是单斜相, 其结构如图35a, b所示. 该单元晶胞中含有6个Bi原子和6个V原子还有48个氧原子. 从图31c中可以看出, BiVO₄的层状结构是由于Bi和V原子沿晶体a-c轴的交替排列组成的. 如图35d, e所示, 复合催化剂独特的能带结构可以促进光生电子的有效分离, 所以, 在界面的两端为电子和空穴创造一个封闭的状态, 导致电子-空穴的重组减少, 提高其催化性能. 随后, Ce-BDC/BiVO₄分别对阳离子染料MB、RhB、阴离子染料甲基橙(MO)进行了光催化降解研究. 如图35f-h所示, Ce-BDC与BiVO₄摩尔比为3:1时得到的Ce-BDC/BiVO₄催化剂在180 min对MB、RhB和MO的降解效率分别为88.08%、86.07%和74.7%. 这是因为复合催化剂为n-型半导体, 其表面富电子, 有利于阳离子染料的吸附. 同时, 光生活性氧化物很容易吸附在表面

发生反应. 阴离子染料不易吸附在其表面, 表现出较低的降解效率. 在反应过程中, 由O₂/H₂O₂路径产生^{*}OH. 由于O₂/H₂O₂电位为0.695 eV, O₂可与e⁻和H⁺反应生成H₂O₂, 进一步产生^{*}OH (O₂+2H⁺+2e⁻=H₂O₂, H₂O₂+e⁻=OH⁻+^{*}OH)活性物种的捕获实验也证明了BiVO₄价带中的h⁺和Ce-BDC中的^{*}OH在光催化反应中起到了关键作用. 而加入AgNO₃ (e⁻的捕获剂)后MB的降解率反而升高, 这说明AgNO₃可以捕获光生电子, 并通过减少电子-空穴重组来提高空穴的寿命, 从而增强光催化活性.

Bi-MOFs具有低毒、低成本且稳定性好的特点, 因此, 在光催化去除有机污染物方面应用广泛. 但是Bi-MOFs带隙较宽, 不能通过可见光照射产生电子-空穴对, 一般情况下, 以Bi-MOFs作为吸附剂, RhB作为光敏剂来达到去除RhB的效果. 因此, 将Bi-MOFs与其他半导体复合形成异质结, 可以扩展吸光范围, 延长光生电子寿命. 最近, Zhang等人^[95]采用水热法构建了BiBDC/BiVO₄异质结, 在可见光照射下, 无氧化剂条件下能够有效地去除四环素(TC)、环丙沙星(CIP)和双酚A (BPA), 其降解效果要好于BiVO₄和BiBDC单体, 这主要是因为光吸收范围的增大, 加快了光生载流子的分离速率. 如图36a所示, 在可见光照射且没有催化剂的条件下, TC在30 min的降解率只有2.0%; 相同条件下, 纯BiVO₄和纯BiBDC对TC的降解率分别达到37%和96.2%, 而在相同条件下BiBDC/BiVO₄复合材料对TC的降解率达到了97.9%. 如图36b所示, 黑暗中BiBDC对CIP的去除率达到了40.1%, 在可见光照射下仅达到了11.1%, 纯BiVO₄达到了15.9%的去除率. 这说明单体不能在可见光下有效地去除CIP, 但BiBDC/

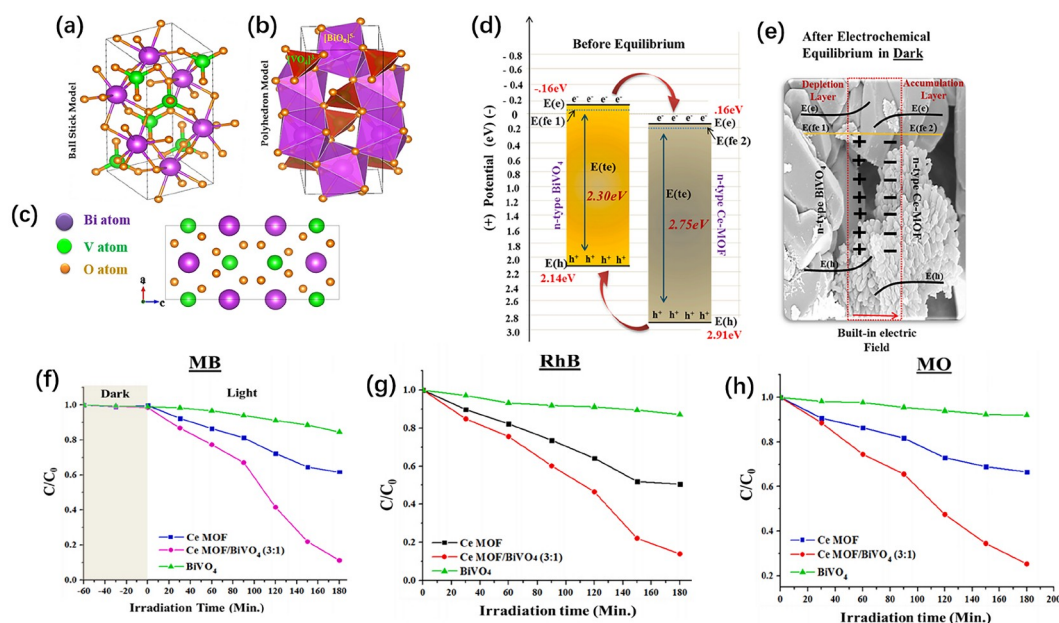


图 35 (网络版彩图) 单斜BiVO₄晶体结构: (a) 球棒模型、(b) 多面体模型、(c) 点阵图. (d) Ce-BDC/BiVO₄光阳极的能带结构图. (e) 电荷分离以及异质结界面内置电场的形成. 可见光光照下, Ce-BDC与BiVO₄摩尔比为3:1时得到的Ce-BDC/BiVO₄催化剂对(f) MB、(g) RhB和(h) MO的降解效率^[93]

Figure 35 (Color online) Crystal structure of monoclinic BiVO₄: (a) ball-and-stick model, (b) polyhedral model, (c) lattice diagram. (d) Band structure diagram of Ce-BDC/BiVO₄ photoanode. (e) Charge separation and formation of internal electric fields at heterojunction interfaces. Degradation efficiencies of Ce-BDC/BiVO₄ catalyst for (f) MB, (g) RhB and (h) MO when the molar ratio of Ce-BDC to BiVO₄ is 3:1 under visible light^[93].

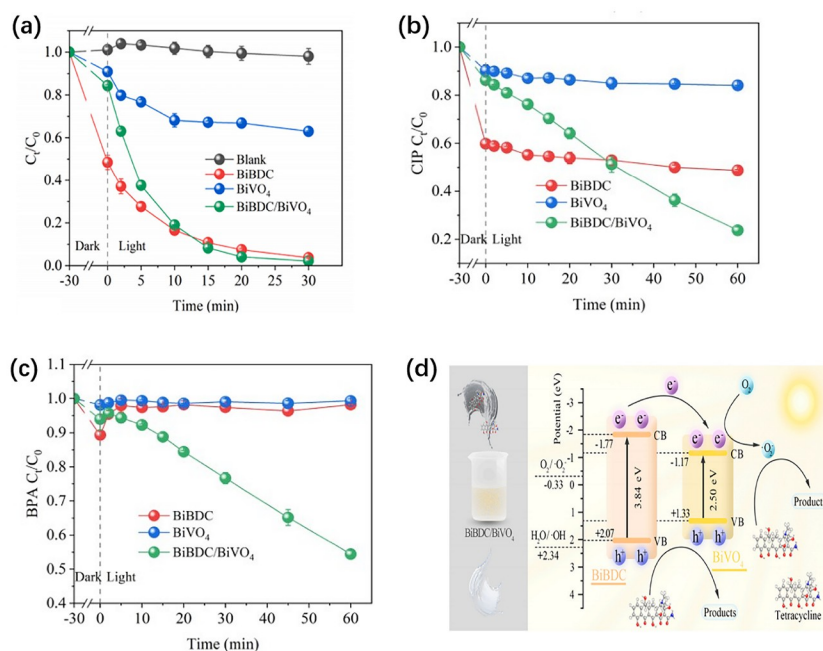


图 36 (网络版彩图) (a) BiBDC/BiVO₄催化剂光催化降解TC、(b) CIP和(c) BPA的降解效率; (d) BiBDC/BiVO₄催化剂对TC降解机理图^[95]

Figure 36 (Color online) Photocatalytic degradation efficiencies of (a) TC, (b) CIP, and (c) BPA with BiBDC/BiVO₄ catalysts; (d) degradation mechanism of TC with BiBDC/BiVO₄ catalysts^[95].

BiVO_4 异质结在相同的条件下可以去除 76.3% 的 CIP. 如图 36c 所示, 相比于 $\text{BiBDC}/\text{BiVO}_4$, 单体对 BPA 的降解率几乎趋近为 0, 而 $\text{BiBDC}/\text{BiVO}_4$ 对 BPA 的去除效率达到了 45.6%.

由此可见, 复合催化剂的光催化效率增加. 由图 36d 光催化反应机理可知, BiBDC 与 BiVO_4 之间形成了异质结增强了光吸收能力, 延长了光生-载流子寿命. 在反应起初, 可见光照射下 BiVO_4 和 BiBDC 被激发产生了光生电子-空穴对, 在 VB 上的电子转移到 CB 上, 而 h^+ 留在了 VB 上, 因为 BiBDC 的 CB 电位比 BiVO_4 的电位更负, 所以, BiBDC CB 上的电子可以直接转移到 BiVO_4 上的 CB 上, 促进了电子-空穴对的有效分离, 吸附在催化剂表面的 O_2 可以通过 e^- 变为 $\cdot\text{O}_2^-$, 因为该复合材料的 VB (2.07 eV) 电位小于 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 的电位 (2.34 eV). 因此, $\cdot\text{OH}$ 在反应中没有起作用. 而 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在 TC 的降解中起主要作用, $\text{BiBDC}/\text{BiVO}_4$ 异质结结构增加了光生电子的分离效率, 提高了其光催化性能.

3.1.3 POMs/ BiVO_4 复合材料

POMs 是指高氧化态过渡金属离子 (一般多为前过渡金属) 与氧形成的金属氧簇合物, 简称多酸. 在 POMs 中, 含有相同酸根的称为同多酸; 含有不同酸根的称为杂多酸 (HPAs). 元素周期表中大部分元素都可以作为杂原子与前过渡元素组成 HPAs. HPAs 是良好的电子受体, 其结构可调且具有良好的氧化还原性能, 目前被广泛用于催化的各个领域. 但是, HPAs 的易溶性和在可见光下活性低的缺点限制了它的应用. 由于 HPAs 与半导体光催化剂具有非常相似的光化学

特性, HPAs 与半导体的协同作用, 使得 HPAs 与半导体复合形成的复合催化剂具有比单体更高的光催化活性. Zhang 等人^[94] 通过水热法结合浸渍法制备了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW_{12}) 不同负载量的 $\text{PW}_{12}/\text{BiVO}_4$ 复合材料. 在光催化降解 MB 的性能研究中发现, 当 PW_{12} 的负载量为 10 wt.% 时, 可见光照射 360 min, MB 的降解率达到 93%, 而纯 BiVO_4 作为催化剂, 在相同条件下对 MB 的降解率只有 59% (图 37a). 光催化活性的增强是因为在可见光激发下, BiVO_4 表面产生光生电子-空穴对, 然后光生电子进入 PW_{12} 中未被占据的 W 的 5d 轨道生成杂多蓝 (HPW_{red}). 杂多蓝是一种中性的还原剂, 与 O_2 发生光化学氧化还原反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$. 这表明 HPW 作为光催化剂和 O_2 之间的电子载体, 抑制了光生电子-空穴的复合. 与纯 BiVO_4 相比, 可以提高量子效率, 产生的 h^+ 和 H_2O 中的 OH^- 继续发生反应, 生成 $\cdot\text{OH}$. 生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 H_2O 继续发生反应, 也产生了更多的活性物种 $\cdot\text{OH}$, 这些活性物种氧化了有机污染物, 所以, 光催化性能得到提高 (图 37b). 另外, 10 wt.% $\text{PW}_{12}/\text{BiVO}_4$ 复合材料能够重复循环使用 4 次 (图 37c), 表明此催化剂稳定性较好.

Mali 等人^[96] 采用了一种简单的声化学方法, 将 $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ [12-钨钴酸盐(II), CoWO] 分子锚定在蕨叶状 BiVO_4 (BVO) 上, 合成图如图 38a 所示. 通过改变 CoWO 的含量 (0.5%、1%、1.5%、2% 和 5%) 来制备 CoWO/BVO 复合物. 如图 38b 所示, 纯 BiVO_4 在 150 min 内降解 60% 的 MB 染料, 其光催化性能较差, CoWO 含量的比例为 0.5%、1%、1.5%、2% 和 5% 的复合催化剂在 150 min 内对 MB 降解效率分别为 68%、97%、70%、64% 和 74%. 与其他复合材料和纯 BiVO_4 相比,

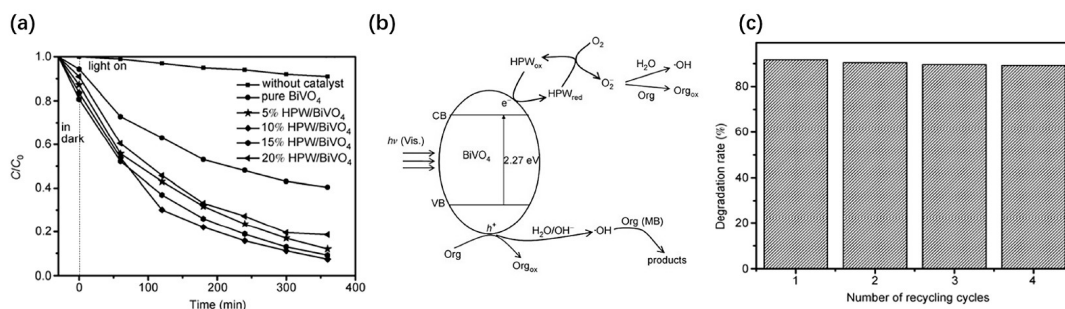


图 37 (a) 纯 BiVO_4 和 HPW/BiVO_4 催化剂光催化降解 MB 效率图; (b) 有机化合物在 HPW/BiVO_4 催化剂上的可见光降解机理; (c) 10 wt.% HPW/BiVO_4 循环降解效率图^[94]

Figure 37 (a) Photocatalytic degradation efficiency of MB with pure BiVO_4 and HPW/BiVO_4 catalysts; (b) visible photodegradation mechanism of organic compounds with HPW/BiVO_4 catalysts; (c) cyclic degradation efficiency of 10 wt.% HPW/BiVO_4 [94].

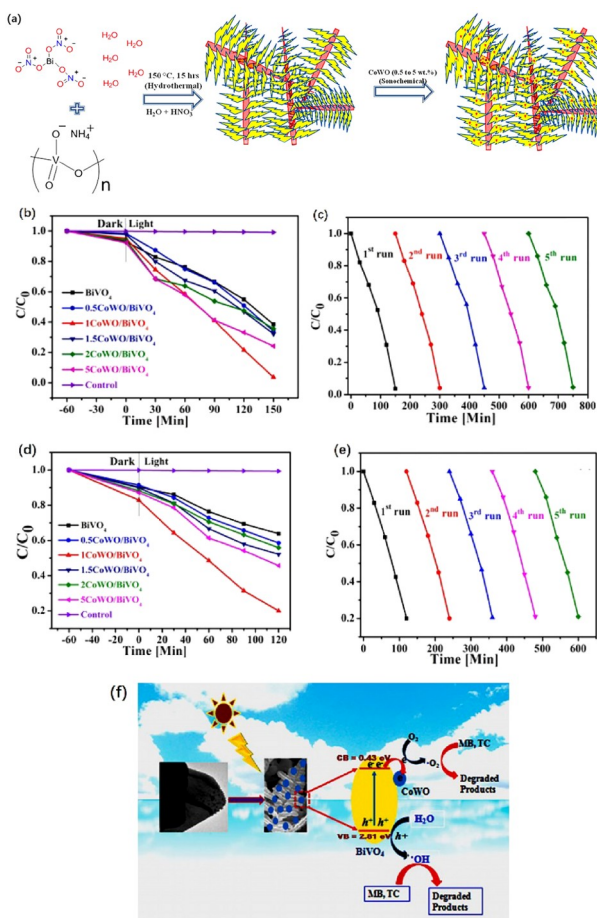


图 38 (网络版彩图) (a) BiVO₄和CoWO/BiVO₄合成示意图; (b) 不同光催化剂降解MB性能; (c) 1CoWO/BVO降解MB的循环测试; (d) 不同光催化剂降解TC性能; (e) 1CoWO/BVO降解TC的循环测试; (f) 1CoWO/BVO光催化剂上MB和TC的降解机理图^[96]

Figure 38 (Color online) (a) Schematic diagram of BiVO₄ and CoWO/BiVO₄ synthesis; (b) MB degradation performance of different photocatalysts; (c) cyclic test of 1CoWO/BVO degradation of MB; (d) TC degradation performance of different photocatalysts; (e) cyclic test of 1CoWO/BVO degradation of TC; (f) degradation mechanism of MB and TC on 1CoWO/BVO photocatalyst ^[96].

1CoWO/BVO (CoWO的含量为1%)复合材料表现出最佳光催化性能。此外, 1CoWO/BVO光催化剂在120 min内对TC的降解活性为78% (图38d), 表观速率常数比纯BiVO₄高3.9倍, 比其他CoWO含量的光催化剂高2~3倍。而且, 1CoWO/BVO光催化剂能重复使用五次(图38c, e)。这种光催化性能的增强可归因于BiVO₄中载流子的分离, 从而为降解过程提供了更多的电子和空穴。1% CoWO在BiVO₄中的导电性和优越的光吸收是提高光催化性能的关键因素。BiVO₄和CoWO之间的最

佳浓度(质量比), 以及CoWO在BiVO₄表面的均匀分散, 最终促进了载流子的电荷传输, 提高了1CoWO/BVO的光催化活性。过高的CoWO负载(1.5%、2%和5%)覆盖了BiVO₄表面, 阻碍了活性反应中心的形成, 限制了生成载流子所需的入射光辐射, 从而削弱了其光催化活性。由图38f催化机理可知, CoWO在BiVO₄表面的锚定清楚地表明CoWO与BiVO₄之间有相互作用, 这导致BiVO₄的氧化电位和还原电位随着带隙的减小而向正极移动, CoWO/BiVO₄(0.5~5 wt.%)复合纳米材料能够吸收额外的可见光辐射, 从而产生大量的电子-空穴对。CoWO含量为1 wt.%时, 对MB和TC的光催化降解性能都有所提高。在可见光照射下, BiVO₄的价带中的电子被激发到其导带, 光激发的电子转移到CoWO中, 剩余的电子被氧分子捕获形成超氧化物自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。同时, 在BiVO₄的价带上产生的空穴(h^+)作为氧化剂, 引发活性物种的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产生。这些产生的 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 自由基参与光催化过程, 加速吸附在BiVO₄表面的MB染料和TC药物分子的降解。由此可见, CoWO接收了来自BiVO₄导带上的电子, 抑制了电子-空穴的复合, 增加了BiVO₄价带上 h^+ 的数量。所以, 与纯BiVO₄相比, CoWO/BiVO₄具有较高的MB和TC降解性能。

本部分主要综述了MOFs/BiVO₄和POMs/BiVO₄光催化降解有机污染物的研究进展及其涉及的光催化机理。通过对相关文献的分析可知, 目前, 构建的MOFs/BiVO₄和POMs/BiVO₄复合材料能有效抑制BiVO₄中电子-空穴的复合, 扩展了可见光吸收范围, 提高了光催化性能。但是, 对POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合材料的合成机理研究的较少, 需要进一步探索。结构决定性质, 性质的优化依赖于结构的调变。通过各类原位表征手段探讨POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合材料的合成机理有利于优化催化性能, 探索构-效关系。其次, POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合材料的光催化机理研究需要进一步探索。目前文献报道的光催化反应机理具有一定的普遍性, 对不同催化体系的反应机理的探讨需要通过实验和理论计算相结合的方式进一步明确。第三, BiVO₄自身无毒且稳定, 在引入POMs或MOFs形成复合催化剂后, 在催化反应过程中催化剂的稳定性至关重要, 后续研究还应关注复合催化剂的环保问题以及被处理溶液的安全性问题。

3.2 光电催化分解水

随着人口的不断增长和社会的发展, 人们对能源的需求越来越大^[97~101]. 光催化分解水制氢制氧是一种绿色清洁无污染的技术, 它以水为原料, 通过半导体材料将太阳能转化为化学能^[102,103]. 将MOFs或POMs与BiVO₄进行复合, 既可以提高催化剂对光的利用率同时也能够增大催化剂的比表面积、促进电荷的分离, 延缓电子-空穴的复合, 从而提升光催化性能. 表2列举了POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合催化剂光电催化

分解水的测试条件和活性对比.

3.2.1 MOFs/BiVO₄复合材料

Han等人^[104]分别将MIL-100(Cr)和MIL-100(Fe)与BiVO₄复合形成相应的MIL-100(Fe)/BiVO₄和MIL-100(Cr)/BiVO₄复合催化剂, 制备流程如图39a所示. 从图39b, c不同催化剂光电产O₂性能对比图中发现, MIL-100(Fe)与BiVO₄复合后能够提高产O₂速率, 并且MIL-100(Fe)与BiVO₄之间的比例影响其光催化产O₂性能.

表 2 POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄催化剂光电催化分解水的测试条件和活性对比

Table 2 Comparison of test conditions and activity of POMs/BiVO ₄ and MOFs/BiVO ₄ catalysts for photo-electro-catalytic water decomposition									
催化剂及用量	光源	电子(或空穴)牺牲剂及浓度	电解液及pH	反应时间 (h)	H ₂ 产量	O ₂ 产量	光电流密度	循环次数	参考文献
8%MIL-100(Fe)@BiVO ₄ 纳米颗粒 (15 mg)	LED灯 (λ=420 nm, 100 mW cm ⁻²)	NaIO ₃ (5 mmol L ⁻¹)	100 mL醋酸缓冲(pH=4)	13	—	43 μmol	—	4	[104]
8% MIL-100(Cr)@BiVO ₄ 纳米颗粒 (15 mg)	LED灯 (λ=420 nm, 100 mW cm ⁻²)	NaIO ₃ (5 mmol L ⁻¹)	100 mL醋酸缓冲(pH=4)	13	—	3.9 μmol	—	4	[104]
Ov-BiVO ₄ @NiFe-MOFs	AM 1.5 G光照 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ K ₂ BO ₃ 、0.05 mol L ⁻¹ V ₂ O ₅	—	—	—	5.3±0.15 mA cm ⁻²	—	[105]
BiVO ₄ /NiFe MOF (BPDC)	300 W氙灯, AM 1.5 G滤光片 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ 硼酸盐缓冲液 (pH=9.5)	—	—	—	4.16 mA cm ⁻²	—	[106]
NiFe-MOFs/BiVO ₄	AM 1.5 G氙灯 (100 mW cm ⁻²)	Na ₂ SO ₃ (1 mol L ⁻¹)	0.5 mol L ⁻¹ K ₂ BO ₃ (pH=9.5)	3	204.3 μmol	99.5 μmol	4.61 mA cm ⁻²	—	[107]
Bi-MOFs/BiVO ₄	150 W氙灯, AM 1.5 G光照 (100 mW cm ⁻²)	—	1 mol L ⁻¹ KB pH=9.3、0.2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₃	—	—	—	2.35 mA cm ⁻²	—	[108]
BiVO ₄ /Zn-MOF	300 W氙灯, 阳光 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	—	—	—	1.46 mA cm ⁻²	—	[109]
25-MOF/BVO (100 mg)	150 W氙灯 (λ=420 nm)	甲醇溶液	—	2.5	4.47 mmol g ⁻¹	—	—	—	[110]
Cobim/BVO-20	AM 1.5 G光照 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	—	—	—	3.1 mA cm ⁻²	—	[111]
BVO/CoFe MOF (NA)	300 W氙灯, AM 1.5 G滤光片 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ KPi (pH=7)	4	—	124 μmol	3.92 mA cm ⁻²	—	[112]
CoNi-MOFs/BiVO ₄	AM 1.5 G光照 (100 mW cm ⁻²)	—	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	—	—	—	3.2 mA cm ⁻²	—	[113]
BiVO ₄ /CoW ₁₂	氙灯 (400 W) (100 mW cm ⁻²) (λ>400 nm)	—	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ (pH=5.9)	—	—	—	18.9 μA cm ⁻²	—	[114]
BiVO ₄ /PW ₁₂	氙灯 (400 W) (100 mW cm ⁻²) (λ>400 nm)	—	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ (pH=5.9)	—	—	—	12.0 μA cm ⁻²	—	[114]

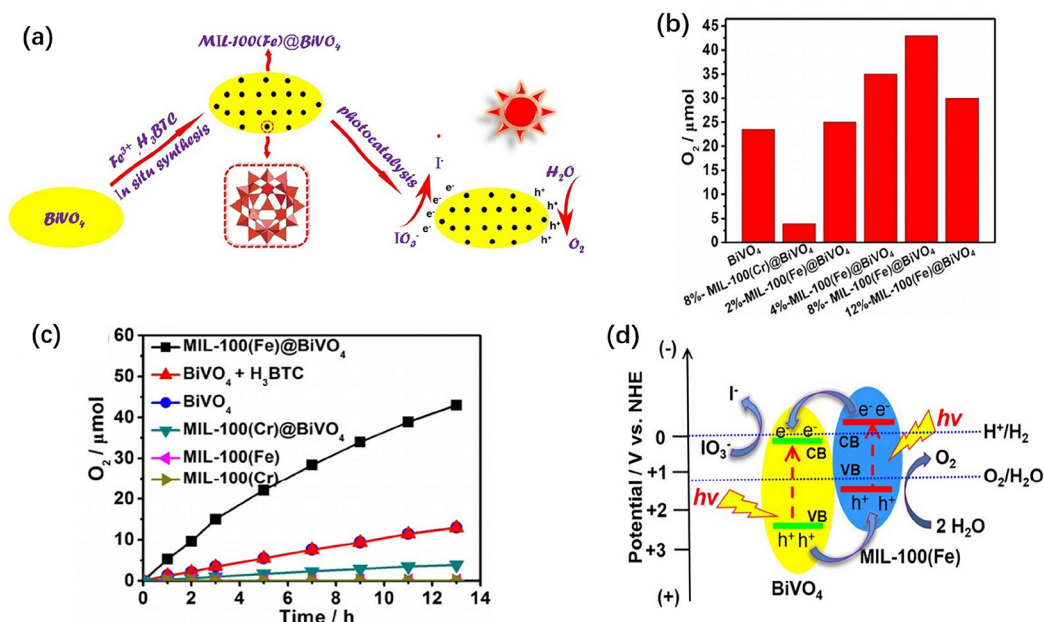


图 39 (网络版彩图) (a) MIL-100(Fe)@BiVO₄的制备流程示意图; (b) 不同催化剂的光电产O₂性能; (c) 光电产O₂性能与时间的关系; (d) MIL-100(Fe)@BiVO₄催化剂产O₂机理示意图^[104]

Figure 39 (Color online) (a) Schematic diagram of the preparation process of MIL-100(Fe)@BiVO₄; (b) photoelectric O₂ production performance of different catalysts; (c) the relationship between photoelectric O₂ production performance and time; (d) schematic diagram of O₂ evolution mechanism with MIL-100(Fe)@BiVO₄ catalysts ^[104].

当MIL-100(Fe)负载量为8%时, 其产O₂量是纯BiVO₄的4.3倍. 通过对催化剂用量、缓冲液pH值、照射光波长等反应条件的优化得出最佳反应条件, 即在可见光照射13 h、催化剂用量为15 mg、pH为4、NaIO₃溶液为5 mmol L⁻¹、光照射波长为420 nm时, 8%MIL-100(Fe)/BiVO₄复合催化剂产生了43 μmol的O₂. 如图39d机理研究可以得知, MIL-100(Fe)的导带位置比BiVO₄导带位置更负, BiVO₄价带位置比MIL-100(Fe)的价带位置更正. 众所周知, 光生电子从较负的CB上跃迁到较正的CB上, 而h⁺从较正的VB上迁移到较负的VB上. 所以, 在可见光照射下, BiVO₄和MIL-100(Fe)首先都被激发产生光生电子-空穴对, MIL-100(Fe) CB中的光生电子通过BiVO₄与MIL-100(Fe)之间的相互作用跃迁到BiVO₄的导带上, 并且BiVO₄中的e⁻与NaIO₃中的IO₃⁻生成I⁻. 同时, 空穴(h⁺)从BiVO₄的价带转移到MIL-100(Fe)的价带上, 与水反应生成O₂. 这样可以促进光生-电子空穴对的分离, 从而提高光催化活性.

催化剂中氧空位的引入可以有效地增强光阳极催化产氧性能. 但是氧空位在高氧环境中不稳定. Yin课题组^[105]以咖啡酸为桥连剂, 在富含氧空位的BiVO₄

(Ov-BiVO₄)表面包覆了NiFe-MOFs, 形成了Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs核壳光阳极材料, 其形成过程见图40a, 由于咖啡酸与NiFe-MOFs中配体具有相同的端基(羧酸基), 因此, 咖啡酸也可以和金属离子螯合, 进而生长NiFe-MOFs, 这种配位驱动的自组装过程不但形成了有利于电荷快速转移的稳定化学键, 而且为结构活性中心研究提供了良好的界面, 其实就是在含有氧空位的BiVO₄上长成了一层均匀的NiFe-MOFs薄膜, 为析氧反应提供活性位点, 降低氧空位的损失, 提升光阳极的活化能和稳定性. NiFe-MOFs外核作为保护层能够增加氧空位的稳定性, 同时, 也作为共催化剂增强材料的催化性能. Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs核壳材料在1.23 V时的电流密度为5.3±0.15 mA cm⁻² (图40b). 在NiFe-MOFs层中, Ni(Fe)-O配位数的减小和Ni(Fe)价态的升高能够促进阳极析氧(OER)活性. 同时, 析氧位点从Ov-BiVO₄向NiFe-MOFs的转移有利于稳定氧空位. 而且, 氧空位的引入能够有效地促进电荷分离, NiFe-MOFs包覆层避免了氧空位暴露在氧气中, 从而延长了Ov-BiVO₄的使用寿命. 此外, NiFe-MOFs薄层也为OER提供了活性位点(图40c).

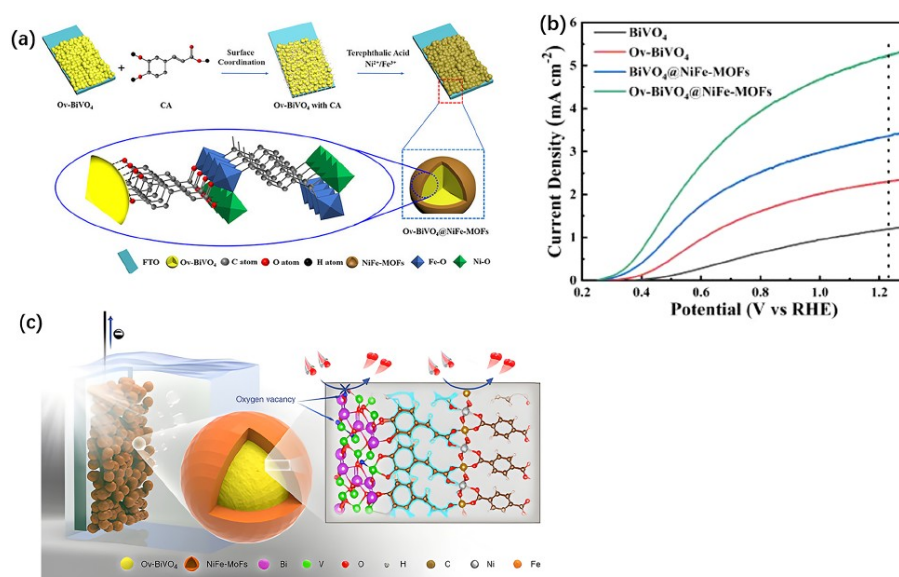


图 40 (网络版彩图) (a) 核壳Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs催化剂的合成示意图; (b) 不同催化剂的电流与电压特性(J - V)曲线; (c) Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs OER机理示意图^[105]

Figure 40 (Color online) (a) Schematic diagram of core-shell Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs catalyst synthesis; (b) J - V curves for different catalysts; (c) Ov-BiVO₄@NiFe-MOFs OER mechanism diagram ^[105].

MOFs与光学半导体结合形成光阳极材料,其稳定性是一个挑战,增加有机配体之间的 π - π 共轭可以提高MOFs在碱性溶液中的稳定性. Xie等人^[106]通过简单的一步法将联苯-4,4'-二羧酸(BPDC)作为有机配体,与Ni、Fe形成NiFe MOF,负载到BiVO₄上构筑了一种新型高性能BiVO₄/NiFe MOF (BPDC)光阳极材料. 探讨 π - π 偶联对PEC性能的影响,其合成机制如图41a所示. 该研究比较了偶联(BPDC、对邻苯二甲酸(PTA)和非偶联(反式1,4-环己烷二羧酸(CHDA))作为配体形成的三种NiFe基MOFs的活性. 如图41b, c所示,在1.23 V_{RHE}时, BiVO₄/NiFe MOF (BPDC)具有4.16 mA cm⁻²,效果最优,比具有负位移的纯BiVO₄ (0.96 mA cm⁻²)光阳极高4.33倍,并表现出良好的光稳定性. 图41d为BiVO₄/NiFe MOF (BPDC)光阳极的光催化机理,由于BiVO₄的功函数小于NiFe MOF (BPDC),当BiVO₄与NiFe MOF (BPDC)紧密接触时, NiFe MOF (BPDC)有更多的 π 电子离域,导致BiVO₄中更多的自由电子自发地通过它们的界面转移到NiFe MOF (BPDC)中. 在光照下,强内置电场加速了BiVO₄ VB中的 h^+ 向NiFe MOF (BPDC)的转移,而NiFe MOF (BPDC) CB中的电子则转移到BiVO₄中. 同时, NiFe MOF (BPDC)中的 π - π 堆叠相互作用促进了远距离光电子离域,促进了从本体到

表面的快速空穴提取. 这样, BiVO₄与NiFe MOF (BPDC)之间的II型异质结可以有效地分离光生成的电子-空穴对,并从而实现高效的光电化学水氧化性能.

层状双氢氧化物,即水滑石(LDH)具有可调节的层间距,配体可以逐层和内部的Ni和Fe配位, Li等人^[107]在BiVO₄上电沉积NiFe-水滑石(NiFe-LDH)得到NiFe-LDH/BiVO₄,再以NiFe-LDH/BiVO₄和BDC为原料,溶剂热法原位构筑NiFe-MOFs/BiVO₄复合光阳极材料. 合成过程见图42a. 在3 h的水氧化反应中,实际产氢量和产氧量分别为204.3和99.5 μ mol. 这个结果跟理论值208.5和104.2 μ mol较为接近(图42b). 此外,经NiFe-MOFs改性的BiVO₄的光电流密度约是纯BiVO₄的3倍,达到了4.61 mA cm⁻² (图42c). 这是因为NiFe-LDH在动力学上促进了水氧化. 根据机理图42d可以看出, NiFe-MOFs的导带比BiVO₄的更负,这有助于电子从NiFe-MOF的导带上跃迁到BiVO₄的导带,空穴也同时从BiVO₄的价带上迁移到NiFe-MOF的价带上,促进电子-空穴对的有效分离, NiFe-MOF所组成的异质结结构加速了电荷转移和水氧化动力学. 而且,在氧化过程中, NiFe-MOFs中的Ni²⁺通过捕获光生空穴被氧化成Ni³⁺或Ni⁴⁺的高价态,高价态的Ni³⁺或Ni⁴⁺是真正的催化中心, Ni⁴⁺被还原为Ni²⁺,再次减少了光生载流

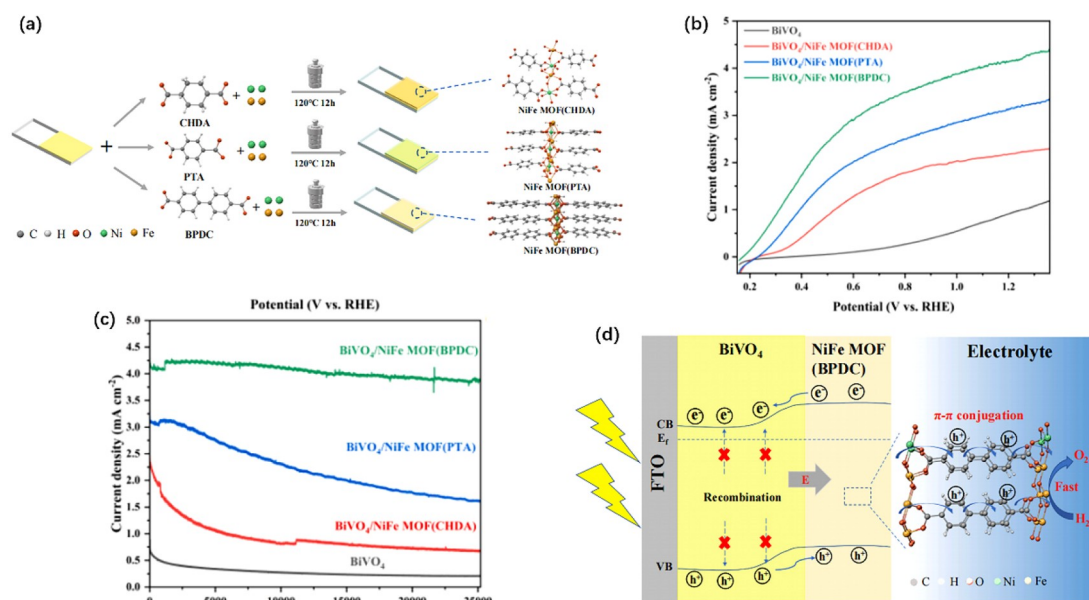


图 41 (网络版彩图) (a) BiVO₄/NiFe MOF (CHDA)、BiVO₄/NiFe MOF (PTA)和BiVO₄/NiFe MOF (BPDC)光阳极的合成示意图; (b) 光照下的线性扫描伏安(LSV)曲线; (c) 长时间的电流密度-时间(*I*-*t*)曲线; (d) BiVO₄/NiFe MOF (BPDC)光阳极PEC水氧化性能机理示意图^[106]

Figure 41 (Color online) (a) Schematic diagram of synthesis of BiVO₄/NiFe MOF (CHDA), BiVO₄/NiFe MOF (PTA) and BiVO₄/NiFe MOF (BPDC) photoanodes; (b) LSV curve under light irradiation; (c) long time of *I*-*t* curve; (d) BiVO₄/NiFe MOF (BPDC) photoanode PEC water oxidation mechanism diagram ^[106].

子的复合,促进了水氧化动力学.另外,由于NiFe-MOF的比表面积较大,会提供更多的活性位点,从而也提高了析氧反应的催化活性.

Kim等人^[108]采用多步浸渍法将Bi-MOFs (Bi-BTC, BTC=均苯三甲酸)沉积到BiVO₄上得到Bi-MOFs/BiVO₄光阳极催化剂,合成过程如图43a所示.由于Bi-MOFs具有多孔网络结构,具有较大的比表面积,使光阳极与电解质接触的表面积增加,促进了体相和表面电子-空穴的分离,从而提高了光电流密度,提高了水氧化效率.通过浸渍2次时得到的Bi-MOFs/BiVO₄(M2/BiVO₄)催化剂,其光电流密度为2.35 mA cm⁻²,是纯BiVO₄ (1.14 mA cm⁻²)的2倍(图43b).当浸渍3次时,由于Bi-MOFs在BiVO₄表面的团聚,导致比表面积减小,影响了光生电子-空穴的分离,使其光电流密度降低从而导致光催化活性下降.在1.23 V时, M2/BiVO₄的表面电荷转移效率为74.8%,是纯BiVO₄(47.9%)的1.6倍,这说明了BiVO₄表面上的Bi-MOFs能够促进了光生电子-空穴的分离,从而证明了Bi-MOFs对水氧化反应有促进作用.此外,还评估了光阳极随时间变化的稳定性,通过图43c可以看出,经过

24 h反应,纯BiVO₄的光电流密度下降到了50%,其稳定性较差,但M2/BiVO₄的光阳极在24 h后的光电流密度跟初始光电流密度几乎保持一致,这说明了Bi-MOFs通过钝化表面缺陷和改善电荷转移层阻止了BiVO₄薄膜的溶解.而且,通过图43d可以看出, M2/BiVO₄的析O₂效率为92%,高于纯BiVO₄,表明M2/BiVO₄光阳极应用到了析O₂反应中.所以,在BiVO₄上修饰Bi-MOFs可以改善水氧化动力学,提高催化效率.

随后, Bai等人^[109]通过浸渍法在BiVO₄光阳极表面修饰了Zn-MOFs (Zn与2-甲基咪唑构筑的Zn-MOFs材料),其合成过程如图44a所示. Zn-MOFs对BiVO₄上载流子的分离与转移起到了很大作用.其中, BiVO₄/Zn-MOF-2 (浸泡时间为2小时)催化剂光电流密度为1.46 mA cm⁻², 大约为纯BiVO₄ (0.47 mA cm⁻²)电流密度的3倍.这是因为Zn-MOFs具有高比表面积,提供了更多的活性位点.并且BiVO₄/Zn-MOFs复合催化剂可以有效地分离和转移光生电子,降低光生电子-空穴的复合率从而提高其光电性能.此外, BiVO₄/Zn-MOFs-2复合催化剂的电荷分离效率为50.46%,是纯BiVO₄的2.16倍,这说明用Zn-MOFs改性BiVO₄可以增加光生-

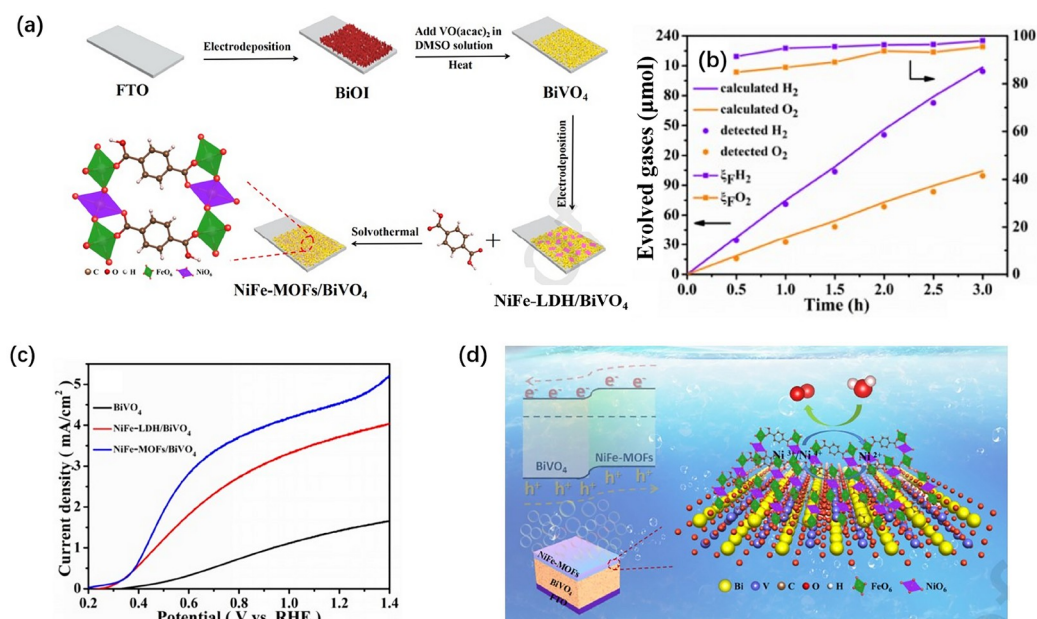


图 42 (网络版彩图) (a) NiFe-MOFs/BiVO₄复合电极的合成示意图; (b) 与理论值相比产H₂和O₂的量以及NiFe-MOFs/BiVO₄光阳极的法拉第效率; (c) 光电流密度与电压的关系曲线; (d) NiFe-MOFs/BiVO₄的PEC水氧化机理图^[107]

Figure 42 (Color online) (a) Synthesis schematic diagram of NiFe-MOFs/BiVO₄ composite electrode; (b) the amount of H₂ and O₂ produced compared with the theoretical value and the Faraday efficiency of the NiFe-MOFs/BiVO₄ photoanode; (c) photocurrent density versus applied potential curves; (d) the PEC water oxidation mechanism diagram of NiFe-MOFs/BiVO₄ ^[107].

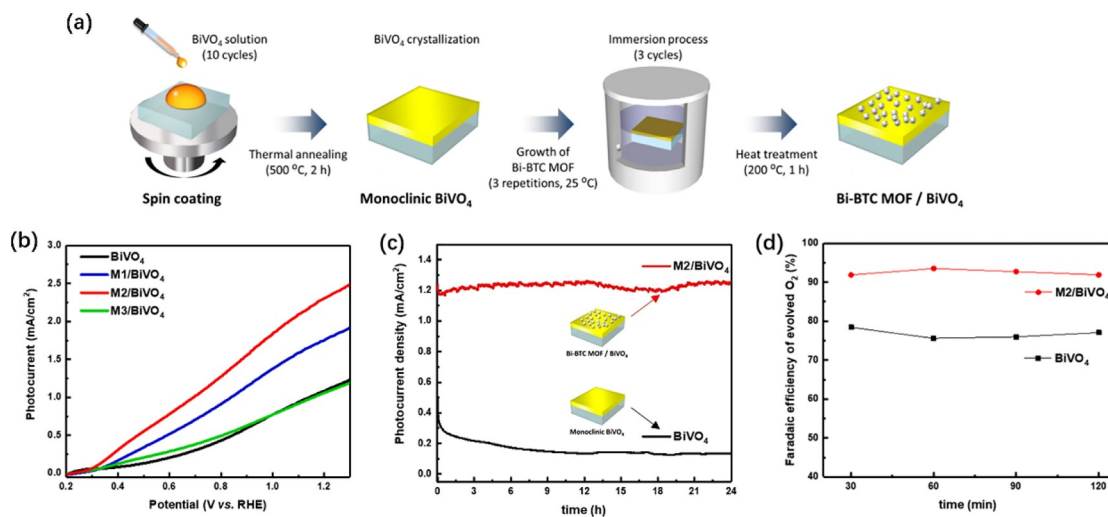


图 43 (网络版彩图) (a) Bi-MOFs/BiVO₄电极的制备示意图; (b) 不同催化剂的电流-电压(*I-V*)曲线图; (c) BiVO₄和M2/BiVO₄的稳定性; (d) BiVO₄和M2/BiVO₄的析O₂法拉第效率^[108]

Figure 43 (Color online) (a) Preparation diagram of Bi-MOFs/BiVO₄ electrode; (b) *I-V* curves of different catalysts; (c) stability of BiVO₄ and M2/BiVO₄; (d) O₂ Faraday efficiency of BiVO₄ and M2/BiVO₄ ^[108].

空穴的分离。电荷注入效率(76.8%)是纯BiVO₄(14.0%)的5.5倍,提高了电荷注入电解质界面的能力。所以,Zn-MOFs的改性从动力学上促进了纯BiVO₄的表面氧

化,提高了光电化学分解水产氢性能。图44b展示了BiVO₄-Zn-MOFs光电催化析O₂机理。由于BiVO₄对光响应好,可以被太阳光激发,产生电子-空穴对,光生

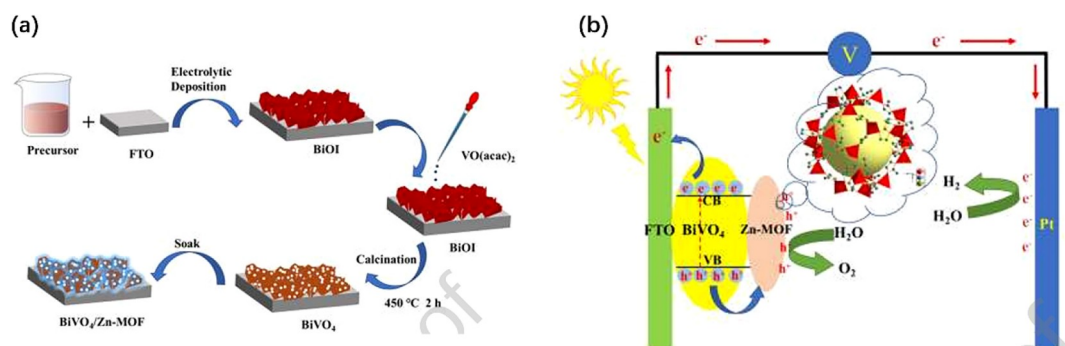


图 44 (网络版彩图) (a) BiVO₄/Zn-MOFs的合成过程示意图; (b) BiVO₄/Zn-MOF光阳极PEC水分解机理图^[109]

Figure 44 (Color online) (a) Synthesis process of BiVO₄/Zn-MOFs; (b) mechanism diagram of PEC water splitting over BiVO₄/Zn-MOF photopole [109].

电子随后转移到氟掺杂二氧化锡导电玻璃(FTO)表层,通过外部电路转移到Pt电极,在其表面发生还原反应,产生H₂。而空穴转移到Zn-MOF的活性位点上,发生氧化反应,产生O₂。Zn-MOF由Zn(II)和2-甲基咪唑组成,每个Zn(II)中心由4个2-甲基咪唑的4个N原子配位,构成四面体结构单元,而2-甲基咪唑作为两个Zn(II)原子的连接体。Zn-MOF具有独特的孔隙特点,较大的比表面积。这可以提供更多的催化位点,抑制光生电子-空穴的复合,提高BiVO₄的水裂解能力。

Pahi等人^[110]通过简单的水热法,也成功制备了一系列三维微棒无介体Mg-MOF-74/BiVO₄异质结光催化剂,合成路线如图45a所示。图45展示了光催化析H₂性能。25-MOF/BVO (MOF前驱体相对于BVO的摩尔比为25)复合催化剂的效果最佳,150 min内,为4.47 mmol g⁻¹。是单体Mg-MOF-74产H₂ (1.39 mmol g⁻¹)效率的4倍。另外,25-MOF/BVO异质结催化剂具有较好的稳定性,经过第三个循环后,光催化析H₂速率仅降低了8% (图45c)。从图45d机理研究中可以看出,在光照射下,该复合材料的两种组分(BiVO₄和Mg-MOF-74)都有足够的带隙来捕获光子,BiVO₄和Mg-MOF-74具有能级差异,BiVO₄ CB上的电子可以与Mg-MOF-74 VB上的h⁺很好地移动和重组,Mg-MOF-74 CB上光生电子可以将O₂还原为·O₂⁻,BiVO₄ VB中的h⁺可以将H₂O/OH⁻氧化为·OH,两者建立了Z型异质结,提高了光催化性能。

近些年,MOF及其衍生物已被探索作为电催化剂或电极材料用于能量存储和转换。特别是Fe、Co、Ni基MOF可与半导体形成复合催化剂,应用于高效的电催化水氧化。Zhang等人^[111]采用超薄层诱导生长法制

备了Co-MOF (Co₂(bim)₄)修饰的钒酸铋(BiVO₄)光阳极,图46a为合成流程图。其中,超薄氧化钴片作为金属源,在BiVO₄表面原位合成了Co基MOF (Co₂(bim)₄)纳米颗粒,其晶体结构如图46b所示。具有小粒径和高分散性的Co₂(bim)₄可以作为一种很有前途的助催化剂接受BiVO₄转移的空穴,并提高PEC水氧化的表面反应动力学。通过调节CoO分散溶液的体积来控制CoO的负载量,分别制备了Cobim/BVO-10、Cobim/BVO-20、Cobim/BVO-40样品。如图46c所示,与可逆氢电极(RHE)相比,Cobim/BVO-20光阳极在1.23 V、AM 1.5G照明下的光电流密度可达到3.1 mA cm⁻²,优于纯BiVO₄光阳极和其他负载量的复合光阳极。这说明了Cobim/BVO-20光阳极具有较高的表面电荷分离效率(与RHE相比,在1.2 V时达到83%),从而形成了有效的电荷分离,增强了PEC活性。

Yang等人^[112]以烟酸(NA)和CTAB分别作为配体和表面活性剂,在BVO光阳极表面均匀涂覆超薄二元CoFe MOF层制备了BVO/CoFe MOF (NA)光阳极,合成路线如图47a所示。结果表明,优化后的BVO/CoFe MOF (NA)光阳极在1.23 V_{RHE}下的光电流密度为3.92 mA cm⁻²,是纯BVO的6倍以上,大大提高了电荷转移和分离效率。而且,4 h内BVO/CoFe MOF (NA) (124 μmol) O₂的生成量是BVO (18 μmol)的5.9倍,同时计算出O₂析出的平均法拉第效率(η_{FE})为92%,这表明催化剂析O₂效率较高(见图47b, c)。由图47d催化机理可见,在AM 1.5G光照射下,BVO光阳极可以被激活产生光生电子和空穴。由于电荷-空穴复合速度快和缓慢的反应动力学,原始BVO的PEC水氧化性能较低。当BVO与CoFe MOF (NA)接触时,可以形成II型异质结。

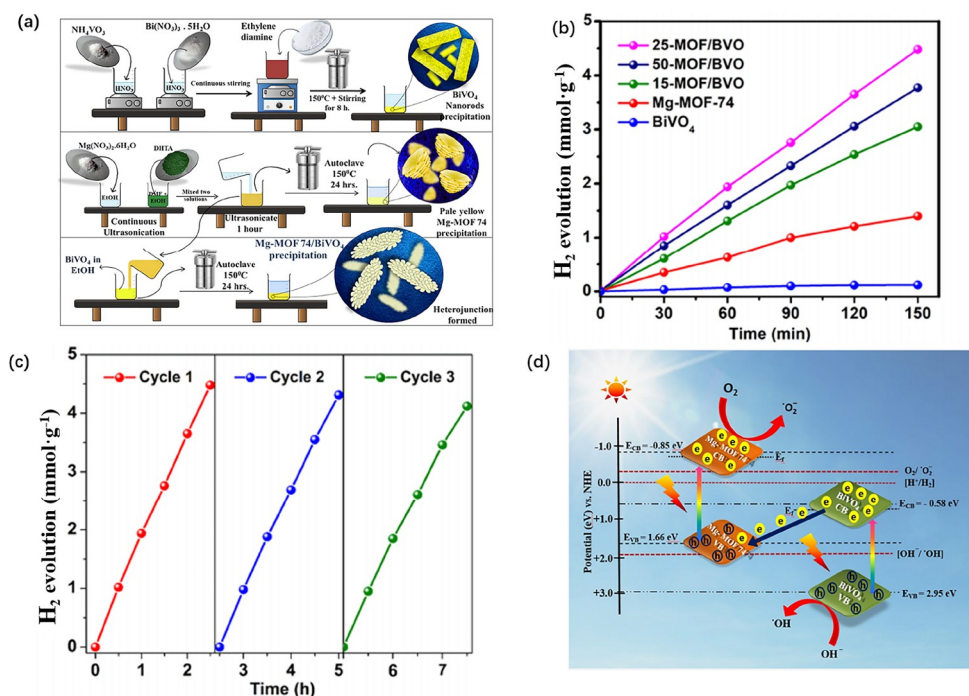


图 45 (网络版彩图) (a) BiVO_4 、 Mg-MOF-74 、 Mg-MOF-74/BiVO_4 的合成示意图; (b) 单体和复合催化剂的产 H_2 量; (c) 25-MOF/BVO产 H_2 的循环测试; (d) Mg-MOF-74/BiVO_4 析 H_2 光催化机理图^[110]

Figure 45 (Color online) (a) Schematic diagram of synthesis of BiVO_4 , Mg-MOF-74 and Mg-MOF-74/BiVO_4 ; (b) H_2 production of monomer and composite catalyst; (c) cycle test of 25-MOF/BVO H_2 production; (d) H_2 photocatalysis diagram of Mg-MOF-74/BiVO_4 ^[110].

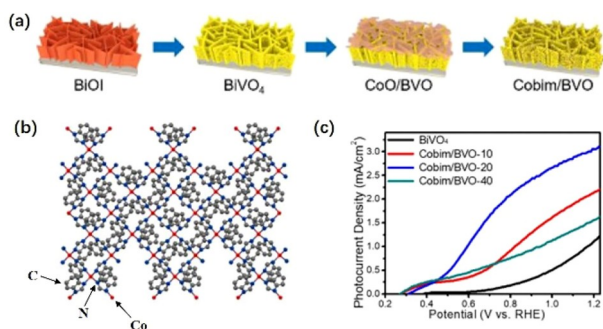


图 46 (网络版彩图) (a) $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 修饰 BiVO_4 光阳极的制作工艺示意图; (b) $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的晶体结构; (c) 纯 BiVO_4 和 Cobim/BVO 光阳极的 J - V 曲线^[111]

Figure 46 (Color online) (a) Schematic diagram of manufacturing process of $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ modified BiVO_4 photoanode; (b) the crystal structure of $\text{Co}_2(\text{bim})_4$; (c) J - V curves for pure BiVO_4 and Cobim/BVO photoanodes ^[111].

因此, BVO VB 中的光生空穴可以转移到 CoFe MOF (NA) 上, 而 CoFe MOF (NA) CB 中的电子则注入到 BVO 中, 导致电荷在空间上分离. 此外, 在PEC过程中, CoFe MOF (NA) 中 Co^{2+} 转变为高价 Co^{3+} 物质, 它作为

减少载流子重组和提高水氧化动力学的有效活性位点. 所以, BVO/CoFe MOF (NA) 表现出了优异的PEC水氧化性能.

高价态金属离子也可以大大提高MOFs材料的稳定性, 并且 Co^{2+} 和 Co^{3+} 之间的自由转换使得 Co-MOFs 成为优异的阳极催化材料. 此外, Ni 和 Co 很容易取代配体上的 H 原子, 因此, Zhou等人^[113]通过水热法将 CoNi-MOFs (Co 、 Ni 和邻苯二甲酸形成的MOFs材料)沉积在 BiVO_4 上制备了三维 CoNi-MOFs/BiVO_4 阳极光催化材料, 其合成过程如图48a所示. 通过优化 Co 和 Ni 的摩尔比, 得到的 CoNi-MOFs 可直接应用到析氧反应中. 研究发现, CoNi-MOFs/BiVO_4 光阳极材料在光电化学分解水反应中增加了反应活性位点, 对光电化学分解水产氢产氧起到了关键作用. 如图48b所示, 对 CoNi-MOFs/BiVO_4 生成的 H_2 和 O_2 进行了测试. 产氢量与产氧量的比值接近于理论值, 同时, H_2 和 O_2 的法拉第效率约为90%, 证明了在该系统中大部分的电荷产生了 H_2 和 O_2 . 在1.23 V时, 纯 BiVO_4 光电流密度为 1.2 mA cm^{-2} , 而 CoNi-MOFs/BiVO_4 的光电流密度达到

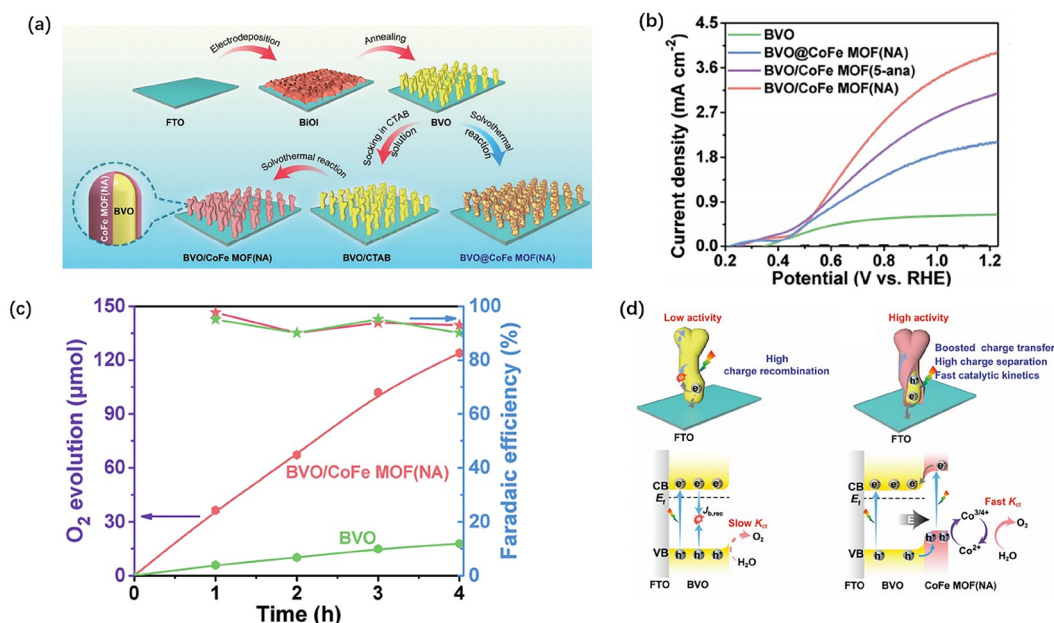


图 47 (网络版彩图) (a) BVO/CoFe MOF (NA)光阳极的合成工艺示意图; (b) 不同材料的LSV曲线; (c) BVO和BVO/CoFe MOF (NA)在PEC水分解过程中产生的O₂量及相应的法拉第效率; (d) 纯BVO和BVO/CoFe MOF (NA)光阳极的PEC水氧化的电荷产生、分离和转移过程示意图以及能级图^[112] ($J_{b, rec}$ 和 K_{ct} 分别表示整体复合动力学和OER动力学)

Figure 47 (Color online) (a) Schematic diagram of BVO/CoFe MOF (NA) photoanode synthesis process; (b) LSV curves of different materials; (c) the amount of O₂ produced by BVO and BVO/CoFe MOF (NA) in the water decomposition process of PEC and the corresponding Faraday efficiency; (d) schematic diagram of charge generation, separation and transfer process of PEC water oxidation for pure BVO and BVO/CoFe MOF (NA) photoanodes and energy level diagram^[112] ($J_{b, rec}$ and K_{ct} represent global recombination kinetics and OER kinetics, respectively).

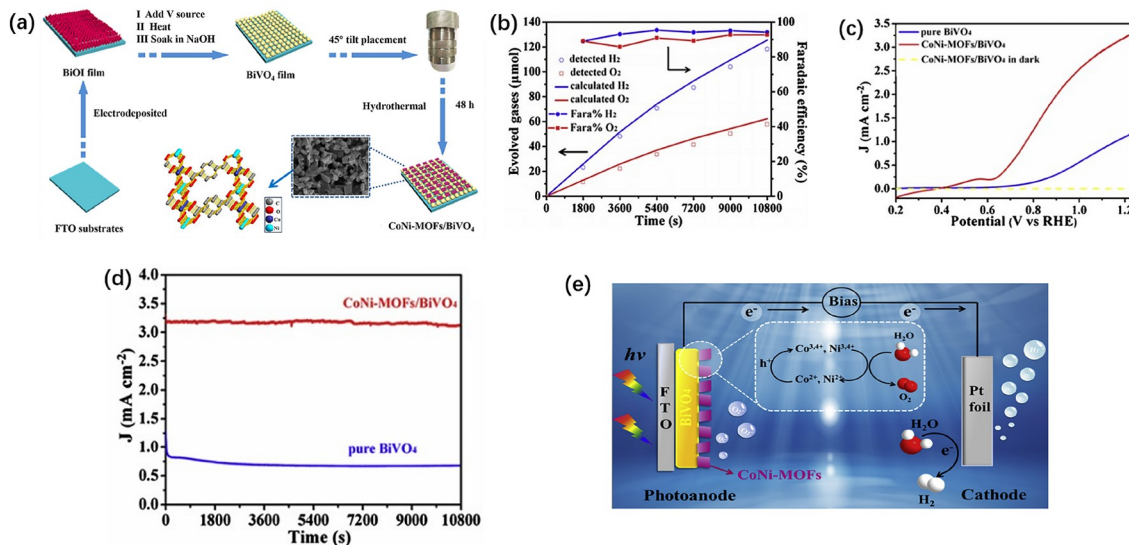


图 48 (网络版彩图) (a) CoNi-MOFs/BiVO₄复合电极的合成方法示意图; (b) 与理论值相比产H₂和O₂的量以及CoNi-MOFs/BiVO₄光阳极的法拉第效率; (c) BiVO₄和CoNi-MOFs/BiVO₄在光照和黑暗条件下的电流-电压线性曲线; (d) CoNi-MOFs/BiVO₄和纯BiVO₄的稳定性; (e) CoNi-MOFs/BiVO₄光阳极PEC水氧化机理图^[113]

Figure 48 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis method of CoNi-MOFs/BiVO₄ composite electrode; (b) the amount of H₂ and O₂ produced compared with the theoretical value and the Faraday efficiency of the CoNi-MOFs/BiVO₄ photoanode; (c) linear current-voltage curves of BiVO₄ and CoNi-MOFs/BiVO₄ under the conditions of light irradiation and dark; (d) stability test of CoNi-MOFs/BiVO₄ and pure BiVO₄; (e) mechanism schematic diagram of CoNi-MOFs/BiVO₄ for PEC water oxidation^[113].

了 3.2 mA cm^{-2} , 约是纯 BiVO_4 的 3 倍(图 48c). 此外, 从图 48d 可以看出, 纯 BiVO_4 在 3 h 内, 失去了一半的初始光电流, 而 CoNi-MOFs/BiVO_4 的光电流密度在整个反应过程中保持稳定, 在 10800 s 结束时仍能保持 90% 的光电流. 说明 CoNi-MOFs/BiVO_4 光催化材料还具有较强的稳定性. 图 48e 展现了 CoNi-MOFs/BiVO_4 光电化学水氧化的机理, 在可见光照射下, BiVO_4 吸光后在价带和导带上分别产生电子和空穴, 随后, 空穴转移到 CoNi-MOFs 中, CoNi 金属离子会被氧化为高价态, 高价金属离子作为活性位点, 氧化 H_2O 产生 O_2 , 电子会通过外部电路转移到 Pt 对电极上参与水还原, 生成 H_2 .

3.2.2 POMs/ BiVO_4 复合材料

在光电催化反应中, POMs 可以作为 Lewis 酸接受电子. 因此, 采用 POMs 对 BiVO_4 进行修饰能够快速转移光生电子, 提高电子-空穴对的分离效率从而提高光催化性能. Xi 等人^[114] 将 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW_{12}) 和 $\text{K}_6[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ (CoW_{12}) 负载在 BiVO_4 上形成 $\text{BiVO}_4/\text{POMs}$ 复合光阳极材料, 提高了 BiVO_4 的光电催化水氧化性能. 如图 49a 所示, 当阳极电位增加时, 光电流密度都有增强的趋势, 在 0.7 V 时, 纯 BiVO_4 的光电流密度最低, 为 $5.2 \mu\text{A cm}^{-2}$, $\text{BiVO}_4/\text{CoW}_{12}$ (B-Co-2) 电流密度最高 ($18.9 \mu\text{A cm}^{-2}$), 较纯 BiVO_4 增加了 2.6 倍; $\text{BiVO}_4/\text{PW}_{12}$ (B-P-2) 光电流密度为 $12.0 \mu\text{A cm}^{-2}$, 较纯 BiVO_4 提高了 1.3 倍. 由此可见, $\text{BiVO}_4/\text{POMs}$ 复合电极的光电流密度显著增加. 这是因为 POMs 具有优异的电荷捕获和转移能力, 从而提高了 BiVO_4 的水氧化能力. 从图

49b 水解机理上来看, 以 CoW_{12} 为例, 光照后 BiVO_4 中形成了电子-空穴对, 电子从 BiVO_4 的导带转移到 CoW_{12} 的导带, 再继续转移到 FTO 电极上, 进而转移到外部电路. 所以, POMs 作为电子捕获剂, 增强光生电子-空穴对的分离效率, 从而提高 BiVO_4 的光电催化水氧化性能.

本部分主要综述了 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 在光催化分解水方面的应用以及所涉及的机理. 由此可见, 构建 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 异质结能使光生载流子得到有效分离, 增大了光电流密度, 提高产氢或产氧效率. 但仍存在一些问题和挑战: 首先, 提高 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 催化材料稳定性是关键问题之一. 由于 POMs 的结构可调变性大, MOFs 的框架结构受温度和溶液酸碱性影响较大, 因此, 在催化反应过程中, 光强度、溶液的酸碱性、反应温度等条件对 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 催化材料的稳定性提出一定的挑战. 因此, 可以通过改变合成方法(如一步原位合成 POMs 或 MOFs 负载 BiVO_4)、加入表面活性剂、缓冲溶液的加入等进一步提升催化材料的稳定性. 其次, 目前对光催化分解水反应机理的探讨还不够深入, 应通过原位表征手段从微观方面表征性能与结构之间的构-效关系.

3.3 光催化氧化脱硫

目前, 由于人口和经济的迅猛发展, 人们对于环境的保护意识也在逐渐上升. 尤其是对于机动车燃油中的硫含量, 已经进行立法要求. 所以, 迫切需要深度脱

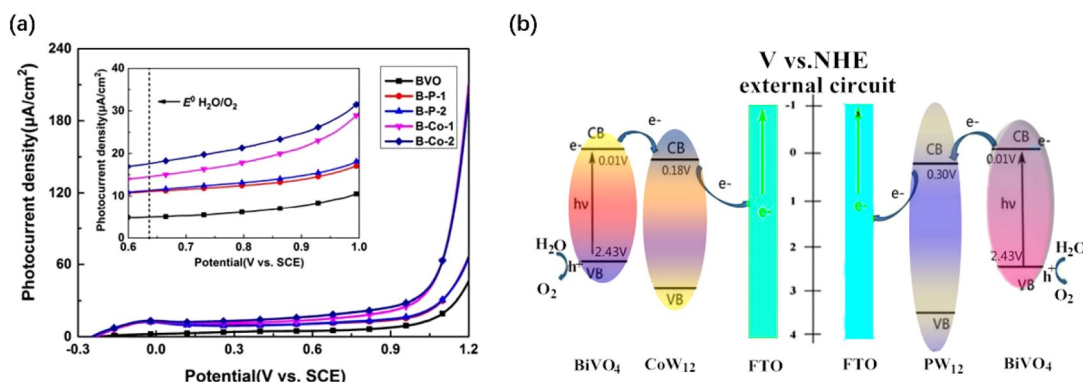


图 49 (网络版彩图) (a) 可见光照射下, BiVO_4 、 $\text{BiVO}_4/\text{PW}_{12}$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{CoW}_{12}$ 光阳极的线性扫描伏安图; (b) $\text{BiVO}_4/\text{CoW}_{12}$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{PW}_{12}$ 光阳极的光电催化水氧化机理图^[114]
Figure 49 (Color online) (a) LSV of BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{PW}_{12}$ and $\text{BiVO}_4/\text{CoW}_{12}$ photoanodes in visible light; (b) mechanism diagram of photo-electrocatalytic water oxidation over $\text{BiVO}_4/\text{CoW}_{12}$ and $\text{BiVO}_4/\text{PW}_{12}$ photoanodes^[114].

硫的技术^[115,116]。目前,加氢脱硫技术是一种运用比较广泛且成熟的脱硫技术,但其反应条件要求高、所需设备昂贵、对噻吩类含硫化合物的去除效率比较低^[117,118]。所以,一些非加氢脱硫技术也引起了科学家的广泛关注。如氧化脱硫(ODS)^[119~121]、吸附脱硫(ADS)^[122,123]、萃取脱硫(EDS)^[124,125]、生物脱硫(BDS)^[126,127]、萃取催化氧化脱硫(ECODS)^[128~130]等。其中,ECODS是近些年兴起的一种温和条件下的高效超深脱硫技术,在此脱硫技术中,POMs和MOFs都能表现出优异的脱硫性能,本课题组^[131]之前通过一锅水热法成功将PW₁₂/MIL-101(Cr)负载到二氧化钛纳米纤维上,并将PW₁₂-MIL-101(Cr)/TiO₂纳米纤维复合催化剂应用在了ECODS中,并表现出了较高的脱硫性能。在50℃下,使用0.02 g [PW₁₂-MIL-101(Cr)]/TiO₂ ([PW₁₂-MIL-101(Cr)]和(TiO₂)摩尔比为1:5)纳米纤维催化剂在180 min内,O/S摩尔比为4:1,脱硫效率达到99%。

近些年来,光催化氧化脱硫技术因反应条件温和、脱硫效率高,保持高辛烷值,可以利用太阳光等可持续资源,适合于燃料的原位脱硫,已经渐渐引起了人们的广泛关注^[132~136]。光催化氧化脱硫是一种在光催化剂作用下,利用可见光(或紫外光)作为外场能量,把含硫化合物氧化成砜或亚砜的一种脱硫技术。

Racisi等人^[137]以BiVO₄/HKUST-1复合材料为催化剂,乙腈为萃取剂,H₂O₂为氧化剂,在光催化氧化脱硫体系中除去二苯并噻吩(DBT)。最优脱硫条件:催化剂的最佳用量为40 mg,反应温度为25℃,采用乙腈为萃取剂(萃取剂与模拟油样的体积比为1:1),氧硫比为14:1,DBT的浓度为100 ppm时,在40 min脱硫能够达到92%。这是因为HKUST-1和BiVO₄对可见光吸收有协同作用。在复合催化剂的界面,BiVO₄和HKUST-1的杂化降低了BiVO₄的价带和HKUST-1的导带的电子密度,这有助于BiVO₄价带电子容易进入HKUST-1的导带,还同时促进HKUST-1导带电子运输到BiVO₄的表面(图50a)。同时,图50b展示了光催化氧化脱硫的机理,在可见光照下,催化剂发生电荷分离,在价带上带有一个正电荷,在导带上带有一个负电荷,加入4 mol氧化剂H₂O₂后,发生氧化还原反应。在价带中,2 mol H₂O₂转化为2 mol质子和氢过氧自由基,在导带上,2 mol H₂O₂转化为2 mol氢氧根和羟基自由基。通过捕获实验证明,羟基自由基和氢过氧自由基是活性组分。在活性

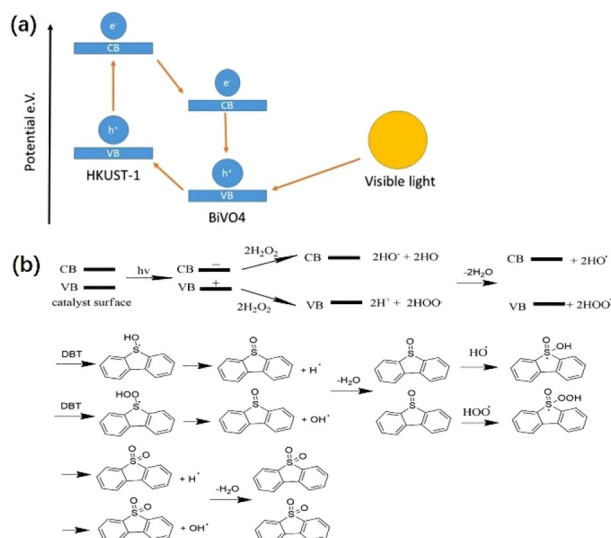


图 50 (网络版彩图) (a) BiVO₄/HKUST-1复合材料在可见光下的电荷分离情况; (b) 光催化氧化脱硫机理图^[137]

Figure 50 (Color online) (a) Charge separation of BiVO₄/HKUST-1 composite materials under visible light; (b) mechanism diagram of photocatalytic oxidation desulfurization ^[137].

组分中加入1 mol DBT,得到二苯并噻吩亚砜,二苯并噻吩亚砜进一步转变为二苯并噻吩砜,最终将噻吩类含硫化合物从模拟油中除去。

本部分综述了关于MOFs/BiVO₄在光催化氧化脱硫中的应用。目前还没有POMs/BiVO₄催化剂在光催化氧化脱硫领域中的报道。将MOFs与BiVO₄进行复合形成异质结提高了光催化脱硫效率。鉴于本领域的报道较少,本课题组正致力于POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合催化剂在光催化氧化脱硫领域的研究。重点探索了催化剂的制备方法、催化剂的形貌等对光催化氧化脱硫性能的影响。同时,优化光催化氧化脱硫反应条件(光照强度、反应温度、反应时间、氧硫比、催化剂用量等)。通过原位表征手段和理论计算研究POMs/BiVO₄和MOFs/BiVO₄复合催化剂的形成机理和光催化氧化脱硫机理,探索催化剂的构-效关系。最终,实现催化剂在太阳光照射下对油品的深度脱硫,并将其应用于实际油品的深度脱硫,助力双碳目标的实现。

4 总结与展望

BiVO₄作为一种光催化剂,具有窄带隙、高光稳

定性、绿色经济等优点一直引起人们的广泛关注. 当前, 人类正面临着严重的能源危机. 如果 BiVO_4 光催化剂能够实现水分解和降解污染物广泛应用, 那么它将给人类带来显著的进步. 对于 BiVO_4 能否真正实现大规模的应用, 仍是一个值得研究的问题. 在这方面, 我们还有很长的路要走. 除了水分解和降解污染物方面, BiVO_4 在对燃料油的深度脱硫方面也很有启发意义, 这也是一个严重的环境问题. 总之, BiVO_4 相关光催化剂的出现必将造福人类, 为人类的可持续发展提供新的思路.

本文全面综述了过去十几年 BiVO_4 的制备方法以及 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 在光催化领域的应用进展情况. BiVO_4 的制备可以通过水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、静电纺丝法等技术得以实现, 在这些制备方法中前驱液的 pH 值、表面活性剂的使用、反应温度和时间等对 BiVO_4 的晶相和形貌产生重要影响. 通过改变合成条件调控 BiVO_4 的形貌, 进而优化其催化活性. 另外, 主要论述了 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 催化剂在光催化降解染料、抗生素、光电催化分解水以及光催化氧化脱硫等方面的应用. 正如文中所述, 在 BiVO_4 的制备和光催化性能方面目前研究人员已经做了大量的工作, 并取得了一些突破性进展, 但是仍然存在一些亟待解决的问题.

首先, 在 BiVO_4 制备方法中, 水热法是目前最常用的合成方法. 水热法制备的 BiVO_4 的形貌与水热温度、反应时间和反应 pH 值密切相关. 特别是在大多数水热法制备 BiVO_4 的研究中, 反应 pH 值起着决定性的作用. 水热法的改进包括微波水热法等. 此外, 静电纺丝法、高温固相合成法、溶胶-凝胶法和共沉淀法也被广泛应用. 采用不同的制备方法可以调控 BiVO_4 的晶相结构和形貌, 以满足其在不同领域的应用. 因此, BiVO_4 的形成机理研究至关重要. 另外, 对于制备一定

晶相和形貌的 BiVO_4 均有相应的合成方法, 但是仍然不能够精准调控晶相和形貌, 因此, 我们需要加强对抑制或促进特定晶面生长方面进行理论和实践研究. 同时, 这需要一些有效的原位合成方法和表征技术的研发. 对晶相和形貌的精准调控能够实现性能的进一步优化, 进而对其催化机理的研究奠定基础.

其次, 在 BiVO_4 复合催化剂的催化机理研究方面. 催化反应的影响因素众多, POMs 和 MOFs 改性的 BiVO_4 催化剂成分较为复杂, 因此, BiVO_4 复合催化剂的催化机理也存在多种阐述. 随着分析测试技术和仪器科学的飞速发展, 不同的催化反应对应的反应机理也将逐渐被揭开面纱.

最后, 在 BiVO_4 复合催化剂的应用上, 通过 POMs 和 MOFs 对 BiVO_4 的改性, 能够增大 BiVO_4 的比表面积, 提高光生电子-空穴的分离, 增强其催化活性. 但是, 这类复合催化剂的制备成本、产量、稳定性等都是制约其产业化的因素. 因此, 实现 BiVO_4 复合催化剂从基础研究到产业化应用仍是今后研究的重点方向之一. 目前, 我们课题组正在进行 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 催化材料的合成和光热催化性能研究. 在脱硫体系中, 研究了 POMs/ BiVO_4 和 MOFs/ BiVO_4 催化材料的不同制备方法、催化剂的形貌、反应条件等对性能的影响, 同时, 采用实验与理论相结合的方法, 探讨了催化剂的形成机理和反应机理, 研究了构效关系.

综上所述, POMs 和 MOFs 修饰的 BiVO_4 复合催化剂的探索为多相复合催化剂的制备和应用提供了思路. 为正在开发的 BiVO_4 光催化剂与现实生产生活的客观需求之间搭建了沟通的桥梁, 从而具有更广阔的创新应用前景. 尤其是 POMs 和 MOFs 结构的可调变性以及其优异的理化性质, 为在光催化领域的研究打开了新思路, 促进了我国的催化研究.

致谢 感谢沈阳师范大学化学化工学院和能源与环境研究所提供的“一带一路”国际联合能源与环境催化研究中心、中国科协“一带一路”国际科技组织合作平台、辽宁省高校重大科技平台、辽宁省高校协同创新平台等科研平台. 感谢沈阳师范大学化学化工学院和能源与环境研究所提供的辽宁省重点实验室、辽宁省发改委工程研究中心、沈阳市重点实验室等科研环境.

参考文献

- 1 Henderson MA. *Surf Sci Rep*, 2011, 66: 185–297

- 2 Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. *Adv Mater*, 2012, 24: 229–251
- 3 Zhou H, Qu Y, Zeid T, Duan X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6732–6743
- 4 Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H, Li C. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- 5 Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 6 Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. *Chem Rev*, 2012, 112: 1555–1614
- 7 Chen X, Liu L, Yu PY, Mao SS. *Science*, 2011, 331: 746–750
- 8 Park Y, McDonald KJ, Choi KS. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2321–2337
- 9 Monfort O, Plesch G. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 19362–19379
- 10 Kudo A, Omori K, Kato H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11459–11467
- 11 Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem Mater*, 2001, 13: 4624–4628
- 12 Wang WZ, Shang M, Yin WZ, Ren J, Zhou L. *J Inorg Mater*, 2012, 27: 11–18. (in Chinese) [王文中, 尚萌, 尹文宗, 任佳, 周林. 无机材料学报, 2012, 27: 11–18]
- 13 Kudo A, Ueda K, Kato H, Mikami I. *Catal Lett*, 1998, 53: 229–230
- 14 Li B, Wen H, Cui Y, Zhou W, Qian G, Chen B. *Adv Mater*, 2016, 28: 8819–8860
- 15 Stock N, Biswas S. *Chem Rev*, 2012, 112: 933–969
- 16 Canivet J, Fateeva A, Guo Y, Coasne B, Farrusseng D. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5594–5617
- 17 Fujita M, Kwon YJ, Washizu S, Ogura K. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1151–1152
- 18 Yaghi OM, Li H. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10401–10402
- 19 Parayil SK, Lee YM, Yoon M. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1211–1216
- 20 Kortz U, Müller A, van Slageren J, Schnack J, Dalal NS, Dressel M. *Coord Chem Rev*, 2009, 253: 2315–2327
- 21 Laskowski FAL, Oener SZ, Nellist MR, Gordon AM, Bain DC, Fehrs JL, Boettcher SW. *Nat Mater*, 2020, 19: 69–76
- 22 Zhao L, Wang Y, Wang A, Li X, Song C, Hu Y. *Catal Today*, 2019, 337: 83–89
- 23 Bu Y, Li F, Zhang Y, Liu R, Luo X, Xu L. *RSC Adv*, 2016, 6: 40560–40566
- 24 Song C, Jin Z, Li F, Zhen M, Xi L, Xu L. *New J Chem*, 2018, 42: 19678–19684
- 25 Li H, Liu G, Duan X. *Mater Chem Phys*, 2009, 115: 9–13
- 26 Zhang X, Ai Z, Jia F, Zhang L, Fan X, Zou Z. *Mater Chem Phys*, 2007, 103: 162–167
- 27 Myung N, Ham S, Choi S, Chae Y, Kim WG, Jeon YJ, Paeng KJ, Chanmanee W, de Tacconi NR, Rajeshwar K. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7793–7800
- 28 Yu J, Zhang Y, Kudo A. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 223–228
- 29 Zhou L, Wang W, Zhang L, Xu H, Zhu W. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13659–13664
- 30 Xi G, Ye J. *Chem Commun*, 2010, 46: 1893–1895
- 31 Zhang L, Long J, Pan W, Zhou S, Zhu J, Zhao Y, Wang X, Cao G. *Mater Chem Phys*, 2012, 136: 897–902
- 32 Guo J, Zhu Y, Zhang YM, Li MY, Yang J. *J Inorg Mater*, 2012, 27: 26–32. (in Chinese) [郭佳, 朱毅, 张渊明, 李明玉, 杨骏. 无机材料学报, 2012, 27: 26–32]
- 33 Li F, Yang C, Li Q, Cao W, Li T. *Mater Lett*, 2015, 145: 52–55
- 34 Yu Q, Ye HQ, Qin T, Gui S, Ma Q, Zeng FT, Liu GG. *App Chem Ind*, 2014, 43: 600–606. (in Chinese) [于谦, 叶红齐, 覃涛, 桂珊, 马谦, 曾凡涛, 刘贡钢. 应用化工, 2014, 43: 600–606]
- 35 Chen L, Meng D, Wu X, Wang J, Wang Y, Liang Y. *Mater Lett*, 2016, 176: 143–146
- 36 Hao L, Yang H, Du S, Zhao N, Wang Y. *Mater Lett*, 2014, 131: 252–254
- 37 Sun S, Wang W, Zhou L, Xu H. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 1735–1739
- 38 Chen Y, Liu GC, Yang JT, Wei QM. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, 27: 1059–1064. (in Chinese) [陈渊, 刘国聪, 杨家添, 韦庆敏. 无机化学学报, 2011, 27: 1059–1064]
- 39 Mullin JW. *Crystallization*. Oxford: Butterworth-Heinemann. 2001
- 40 He H, Berglund SP, Rettie AJE, Chemelewski WD, Xiao P, Zhang Y, Mullins CB. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 9371–9379
- 41 Wolcott A, Kuykendall TR, Chen W, Chen S, Zhang JZ. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25288–25296
- 42 Zhang GY, Xu YY, Gao DZ, Sun YQ. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 885–890

- 43 Liu S, Tang H, Zhou H, Dai G, Wang W. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 542–547
- 44 Wang D, Jiang H, Zong X, Xu Q, Ma Y, Li G, Li C. *Chem Eur J*, 2011, 17: 1275–1282
- 45 Zhao Y, Li R, Mu L, Li C. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2923–2928
- 46 Deng Y, Zhou H, Zhao Y, Yang B, Shi M, Tao X, Yang S, Li R, Li C. *Small*, 2022, 18: 2103245
- 47 Li R, Zhang F, Wang D, Yang J, Li M, Zhu J, Zhou X, Han H, Li C. *Nat Commun*, 2013, 4: 1432
- 48 Meng LY, Wang B, Ma MG, Lin KL. *Mater Today Chem*, 2016, 1-2: 63–83
- 49 Wu L, Bi J, Li Z, Wang X, Fu X. *Catal Today*, 2008, 131: 15–20
- 50 Tan G, Zhang L, Ren H, Wei S, Huang J, Xia A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 5186–5193
- 51 Huang JF, Meng Y, Cao LY, Wu JP. *J Shaanxi Univ Sci Tech: Nat Sci Ed*, 2012, 30: 38–40. (in Chinese) [黄剑锋, 孟岩, 曹丽云, 吴建鹏. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2012, 30: 38–40]
- 52 Wei SS, Tan GQ, Ren HJ, Song LH, Xia A. *J Funct Mater*, 2012, 43: 756–759. (in Chinese) [魏莎莎, 谈国强, 任慧君, 宋丽花, 夏傲. 功能材料, 2012, 43: 756–759]
- 53 Ghosh Chaudhuri R, Paria S. *Chem Rev*, 2012, 112: 2373–2433
- 54 Wang M, Liu Q, Che Y, Zhang L, Zhang D. *J Alloys Compd*, 2013, 548: 70–76
- 55 Wang X, Shen Y, Zuo G, Li F, Meng Y. *Mater Tech*, 2015, 1–5
- 56 Wang X, Shen Y, Zuo G, Li F, Meng Y, Hou L. *Mater Res Innovations*, 2016, 20: 500–503
- 57 Zhang L, Dai Z, Zheng G, Yao Z, Mu J. *RSC Adv*, 2018, 8: 10654–10664
- 58 Josephine AJ, Ravi Dhas C, Venkatesh R, Arivukarasan D, Jennifer Christy A, Esther Santhoshi Monica S, Keerthana S. *Mater Res Express*, 2020, 7: 015036
- 59 Zhang JQ, Zhang Y, Zhu YK, Peng YH, Zhou XC, Yu JQ. *Imag Sci Photochem*, 2015, 33: 336–344. (in Chinese) [张金秋, 张妍, 朱玉坤, 彭彦华, 周晓晨, 于建强. 影像科学与光化学, 2015, 33: 336–344]
- 60 Sharifi T, Crmaric D, Kovacic M, Popovic M, Rokovic MK, Kusic H, Jozić D, Ambrožić G, Kralj D, Kontrec J, Zener B, Stangar UL, Dionysiou DD, Bozic AL. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106025
- 61 Zhang P, Wang HY, Xu BE, Ci LJ, Liu SB, Zhang XC. *J Synth Cryst*, 2008, 37: 716–720. (in Chinese) [张萍, 王焕英, 许保恩, 次立杰, 刘树彬, 张星辰. 人工晶体学报, 2008, 37: 716–720]
- 62 Gao SM, Qiao QA, Zhao PP, Tao FR, Zhang J, Dai Y, Huang BB. *Chinese J Inorg Chem*, 2007, 23: 1153–1158. (in Chinese) [高善民, 乔青安, 赵培培, 陶芙蓉, 张江, 戴瑛, 黄柏标. 无机化学学报, 2007, 23: 1153–1158]
- 63 Sun X, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 597–601
- 64 Yin W, Wang W, Shang M, Zhou L, Sun S, Wang L. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 2009(29-30): 4379–4384
- 65 Zong L, Cui P, Qin F, Zhao K, Wang Z, Yu R. *Mater Res Bull*, 2017, 86: 44–50
- 66 Rosenberger AG, Dragunski DC, Muniz EC, Módenes AN, Alves HJ, Tarley CRT, Machado SAS, Caetano J. *J Mol Liquids*, 2020, 298: 112068
- 67 Ma W, Dong X, Wang J, Yu W, Liu G. *J Mater Sci*, 2013, 48: 2557–2565
- 68 Ma W, Yu W, Dong X, Wang J, Liu G. *Chem Eng J*, 2014, 244: 531–539
- 69 Ma W, Dong X, Wang J, Yu W, Liu G. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 6196–6201
- 70 Ma W, Xu Y, Ma K, Zhang H. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 526: 147–154
- 71 Guo Y, Fu J, Li L, Li X, Wang H, Ma W, Zhang H. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 2205–2210
- 72 Cheng Y, Chen J, Yan X, Zheng Z, Xue Q. *RSC Adv*, 2013, 3: 20606–20612
- 73 Madhusudan P, Ran J, Zhang J, Yu J, Liu G. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 110: 286–295
- 74 Zhou Y, Vuille K, Heel A, Probst B, Kontic R, Patzke GR. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 375: 140–148
- 75 Wang M, Xi X, Gong C, Zhang XL, Fan G. *Mater Res Bull*, 2016, 74: 258–264
- 76 Liu Z, Lu Q, Wang C, Liu J, Liu G. *J Alloys Compd*, 2015, 651: 29–33
- 77 Bao JJ, Chen GM, Wang L, Chi LQ, Xu AJ. *Guangzhou Chem Ind*, 2021, 49: 28–30. (in Chinese) [鲍家俊, 陈国明, 王露, 池琳琦, 徐爱娇. 广州化工, 2021, 49: 28–30]
- 78 Xiao QH, Zhu Yi, Guo Jia, Wang J, Zhang YM. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, 27: 19–24. (in Chinese) [肖强华, 朱毅, 郭佳, 王姣, 张渊明. 无机化学学报, 2011, 27: 19–24]
- 79 Misono M, Okuhara T, Ichiki T, Arai T, Kanda Y. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 5535–5536

- 80 Zhang Q, Wang T, Sun Z, Xi L, Xu L. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 272: 289–295
- 81 Tan M, Fu Y, Zhang K, Liu Y, Zhang C, Hao D, Wang Q, Du H. *J Alloys Compd*, 2023, 936: 168345
- 82 Wang Q, Gao Q, Al-Enizi AM, Nafady A, Ma S. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 300–339
- 83 Mu F, Dai B, Zhao W, Zhang L, Xu J, Guo X. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 1773–1781
- 84 Fu B, Sun H, Liu J, Zhou T, Chen M, Cai Z, Hao D, Zhu X. *ACS Omega*, 2022, 7: 26201–26210
- 85 Malathi A, Madhavan J, Ashokkumar M, Arunachalam P. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 555: 47–74
- 86 Mane P, Bagal IV, Bae H, Kadam AN, Burungale V, Heo J, Ryu SW, Ha JS. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 39796–39828
- 87 Guan B, Chen J, Li Z, Zhuang Z, Chen Y, Ma Z, Guo J, Zhu C, Hu X, Zhao S, Dang H, Chen L, Shu K, Guo Z, Shi K, Li Y, Yi C, Hu J, Huang Z. *Energy Fuels*, 2023, 38: 806–853
- 88 Fu L, Li Z, Shang X. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 55: 611–624
- 89 Lin J, Ye W, Xie M, Seo DH, Luo J, Wan Y, Van der Bruggen B. *Nat Rev Earth Environ*, 2023, 4: 785–803
- 90 Yang Z, Ding J, Feng J, He C, Li Y, Tong X, Niu X, Zhang H. *Appl Organomet Chem*, 2018, 32: e4285
- 91 Ding YH. Preparation of bismuth-system compound/MOFs composites and their photocatalytic properties study. *Dissertation for the Master's Degree*. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2018. 30–39 (in Chinese) [丁艳花. Bi系化合物/MOFs复合材料构筑及光催化性能研究. 硕士学位论文. 上海: 上海应用技术大学, 2018. 30–39]
- 92 Fang Y. Preparation of Bi-based semiconductors/MOFs composites and their photocatalytic performance. *Dissertation for the Master's Degree*. Quanzhou: Huaqiao University, 2020. 32–49 (in Chinese) [方宇. 铋基半导体/MOFs复合材料的制备及其光催化性能研究. 硕士学位论文. 泉州: 华侨大学, 2020. 32–49]
- 93 Kuila A, Saravanan P, Rout S, Gopinath P, Jang M, Wang C. *Appl Surf Sci*, 2021, 553: 149556
- 94 Zhang J, Li C, Wang B, Cui H, Zhai JP, Li Q. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1285–1292
- 95 Zhang B, Xu H, Wang M, Su L, Wu C, Wang Q. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 110417
- 96 Mali G, Walekar L, Kolhe N, Kadam AN, Kore R, Mhamane D, Parbat H, Lee SW, Lokhande B, Patil V, Gokavi G, Mali M. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2023, 662: 130974
- 97 Zhang J, Zhang Q, Feng X. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808167
- 98 Sun Q, Tong Y, Chen P, Zhou B, Dong X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 4206–4212
- 99 Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 238: 309–317
- 100 Zeng Q, Chang S, Wang M, Li M, Deng Q, Xiong Z, Zhou B, Liu Y. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 2212–2216
- 101 Zeng Q, Chang S, Beyhaqi A, Wang M, Hu C. *Nano Energy*, 2020, 67: 104237
- 102 Gao Y, Li X, Hu J, Fan W, Wang F, Xu D, Ding J, Bai H, Shi W. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 579: 619–627
- 103 Yin X, Yang X, Qiu W, Wang K, Li W, Liu Y, Li J. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3: 1896–1903
- 104 Han Q, Dong Y, Xu C, Hu Q, Dong C, Liang X, Ding Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 10410–10419
- 105 Pan JB, Wang BH, Wang JB, Ding HZ, Zhou W, Liu X, Zhang JR, Shen S, Guo JK, Chen L, Au CT, Jiang LL, Yin SF. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 1433–1440
- 106 Xie W, Wang M, Huang H, Yu Z, Jiang R, Yao S, Huang J, Hou Y, Fan B. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 654: 1492–1503
- 107 Li Y, Wang Q, Hu X, Meng Y, She H, Wang L, Huang J, Zhu G. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133592
- 108 Kim S, Dela Pena TA, Seo S, Choi H, Park J, Lee JH, Woo J, Choi CH, Lee S. *Appl Surf Sci*, 2021, 563: 150357
- 109 Bai H, Wang F, You Z, Sun D, Cui J, Fan W. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2022, 640: 128412
- 110 Pahi S, Behera A, Singh SK, Patel RK. *Ind Eng Chem Res*, 2024, 63: 3837–3852
- 111 Zhang W, Li R, Zhao X, Chen Z, Law AWK, Zhou K. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2710–2716
- 112 Yang XY, Chen ZW, Yue XZ, Du X, Hou XH, Zhang LY, Chen DL, Yi SS. *Small*, 2023, 19: 2205246
- 113 Zhou S, Chen K, Huang J, Wang L, Zhang M, Bai B, Liu H, Wang Q. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118513
- 114 Xi L, Jin Z, Sun Z, Liu R, Xu L. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 536: 67–74
- 115 Mei H, Mei BW, Yen TF. *Fuel*, 2003, 82: 405–414
- 116 Chi M, Su T, Sun L, Zhu Z, Liao W, Ren W, Zhao Y, Lü H. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 275: 119134
- 117 Li C, Jiang Z, Gao J, Yang Y, Wang S, Tian F, Sun F, Sun X, Ying P, Han C. *Chem Eur J*, 2004, 10: 2277–2280
- 118 Babich I. *Fuel*, 2003, 82: 607–631

- 119 Li J, Yang Z, Hu G, Zhao J. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124325
- 120 Li SW, Wang W, Zhao JS. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 602: 117671
- 121 Wang B, Dai B, Kang L, Zhu M. *Fuel*, 2020, 265: 117029
- 122 Zu Y, Guo Z, Zheng J, Hui Y, Wang S, Qin Y, Zhang L, Liu H, Gao X, Song L. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122319
- 123 Huo Q, Li J, Qi X, Liu G, Zhang X, Zhang B, Ning Y, Fu Y, Liu J, Liu S. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122106
- 124 Jha D, Haider MB, Kumar R, Balathanigaimani MS. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8: 104182
- 125 Raj JJ, Magaret S, Pranesh M, Lethesh KC, Devi WC, Mutalib MIA. *J Cleaner Production*, 2019, 213: 989–998
- 126 Kobayashi T, Li YY. *Bioresource Tech*, 2011, 102: 5580–5588
- 127 An J. *J Biotechnol*, 2000, 80: 35–44
- 128 Ma W, Xu Y, Ma K, Luo Y, Liu Y, Zhang H. *Mol Catal*, 2017, 433: 28–36
- 129 Fu J, Guo Y, Ma W, Fu C, Li L, Wang H, Zhang H. *J Mater Sci*, 2018, 53: 15418–15429
- 130 Fu J, Ma W, Guo Y, Li X, Wang H, Fu C, Zhang H. *Catal Lett*, 2021, 151: 2027–2037
- 131 Ma W, Ma Y, Kong L, Yang L, Wang R, Li D, Yu K, Zhao Z. *Energy Fuels*, 2024, 38: 6325–6334
- 132 Hosseini A, Faghihian H, Sanati AM. *Mater Sci Semiconductor Processing*, 2018, 87: 110–118
- 133 Hauchecorne B, Lenaerts S. *J PhotoChem PhotoBiol C-PhotoChem Rev*, 2013, 14: 72–85
- 134 Zhang G, Ren J, Zhao W, Tian M, Chen W. *Res Chem Intermed*, 2018, 44: 5547–5557
- 135 Mousavi-Kamazani M. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153786
- 136 Zhang G, Ren J, Liu B, Tian M, Zhou H, Zhao J. *Inorg Chim Acta*, 2018, 471: 782–787
- 137 Raeisi A, Najafi Chermahini A, Momeni MM. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2022, 433: 114190

Research progress on synthesis methods of BiVO₄ and photocatalytic properties of POMs/BiVO₄ and MOFs/BiVO₄ composite catalysts

Hua Yao, Wenwen Ma^{*}, Linjiao Yang, Lian Kong^{*}, Kexin Liang, Dong Li, Zhen Zhao^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding authors (email: mwwbhu@sina.com; konglian0907@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn)*

Abstract: Bismuth vanadate (BiVO₄) is one kind of excellent photoresponsive catalyst possessing several advantageous properties, including narrow band gap, high photostability, low toxicity, and environmental friendliness. However, the practical applications of BiVO₄ were limited due to the rapid recombination of electrons and holes, resulting in diminished photocatalytic activity. In recent years, some works in mitigating electron-hole recombination of BiVO₄ through enhanced synthesis techniques and structural modulation of catalysts have been done by researchers. This paper reviews the various synthesis methods for BiVO₄ catalysts as well as the advancements of POMs/BiVO₄ and MOFs/BiVO₄ composite catalysts, concerning photocatalytic degradation of organic pollutants, photocatalytic water splitting, and photocatalytic oxidative desulfurization. Additionally, we summarize the current research status and look into the future prospects of BiVO₄ catalysts, which can provide a theoretical foundation for subsequent investigations.

Keywords: BiVO₄, polyoxometalates, metal-organic frameworks, photocatalysis degradation contaminant, photo-electrocatalytic splitting water, photocatalytic oxidative desulfurization

doi: 10.1360/SSC-2024-0208