

# RhO<sub>2</sub> 修饰 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极的制备及其 光电催化分解水性能

胡越<sup>1</sup>, 安琳<sup>1</sup>, 韩鑫<sup>2</sup>, 侯成义<sup>1</sup>, 王宏志<sup>1</sup>, 李耀刚<sup>3</sup>, 张青红<sup>3</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 华东理工大学 化工学院, 化学工程国家重点实验室, 上海 200237; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 教育部先进玻璃制造技术工程中心, 上海 201620)

**摘要:** 钌酸铋是最具有光电催化应用潜力的水分解光电阳极之一, 但由于表面缓慢的动力学反应速率, 其光电催化效率仍不理想。本研究通过浸渍法在 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极上负载纳米 RhO<sub>2</sub> 助催化剂, 研究 RhO<sub>2</sub> 负载量对 BiVO<sub>4</sub> 光阳极光电催化性能的影响规律及其机理。晶粒尺寸 10~25 nm 的 RhO<sub>2</sub> 均匀负载在颗粒尺寸 100~250 nm、厚度约为 400 nm 的 BiVO<sub>4</sub> 光阳极薄膜表面。考虑到贵金属铼的昂贵成本, RhO<sub>2</sub> 的最佳负载量为质量分数 1.65%, 在偏压 1.23 V (vs. RHE)、1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液(pH8.5)AM 1.5 模拟可见光照射下, 光电流密度达 3.81 mA·cm<sup>-2</sup>, 相较纯 BiVO<sub>4</sub> 提升了 10.58 倍。在没有有机牺牲剂的条件下, 光阳极同时析出了氢气和氧气, 两者比例接近 2:1, 产氧速率为 8.22 μmol/(h·cm<sup>2</sup>)。负载 RhO<sub>2</sub> 有效改善了光阳极的表面水氧化动力学, 使光生空穴更快与电解质溶液进行水氧化反应, 抑制光生载流子复合, 从而显著提升光电催化性能。另外, 负载 RhO<sub>2</sub> 后, 空穴更容易从光阳极表面被有效提取到电解质溶液中, 减少其在光阳极表面积累, 从而使 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub>(1.65%)光阳极可持续稳定工作 10 h 以上。

**关键词:** 钌酸铋; 氧化铼; 助催化剂; 光电催化; 分解水

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## RhO<sub>2</sub> Modified BiVO<sub>4</sub> Thin Film Photoanodes: Preparation and Photoelectrocatalytic Water Splitting Performance

HU Yue<sup>1</sup>, AN Lin<sup>1</sup>, HAN Xin<sup>2</sup>, HOU Chengyi<sup>1</sup>, WANG Hongzhi<sup>1</sup>, LI Yaogang<sup>3</sup>, ZHANG Qinghong<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Bismuth vanadate is one of the most promising photoanodes for photoelectrocatalytic water splitting, however, its photoelectrocatalytic efficiency is still not ideal due to its sluggish kinetic reaction rate. The RhO<sub>2</sub> cocatalyst was loaded on the BiVO<sub>4</sub> thin film photoanode by impregnation method, and the photoelectrocatalytic performance of the BiVO<sub>4</sub> photoanode with different RhO<sub>2</sub> loadings was studied. RhO<sub>2</sub> with grain size of 10–25 nm was uniformly loaded on the BiVO<sub>4</sub> film with grain size of 100–250 nm and thickness of 400 nm. The BiVO<sub>4</sub>

收稿日期: 2021-12-29; 收到修改稿日期: 2022-03-09; 网络出版日期: 2022-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51572046) National Natural Science Foundation of China (51572046)

作者简介: 胡越(1998–), 女, 硕士研究生. E-mail: yue\_hamish@163.com

HU Yue (1998–), female, Master candidate. E-mail: yue\_hamish@163.com

通信作者: 张青红, 教授. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 韩鑫, 博士. E-mail: hanx.1026@gmail.com

ZHANG Qinghong, professor. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; HAN Xin, PhD. E-mail: hanx.1026@gmail.com

photoanode with 1.65% RhO<sub>2</sub> (mass percent) showed the best comprehensive performance, of which the visible-light photocurrent density reached 3.81 mA·cm<sup>-2</sup> under 1.23 V (vs. RHE) in 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pH8.5) electrolyte, which was 10.58 times higher than that of bare BiVO<sub>4</sub>. In the absence of any sacrificial agent, the photoanodes produced hydrogen and oxygen at the same time at the ratio of close to 2:1, and the oxygen production rate was 8.22 μmol/(h·cm<sup>2</sup>). RhO<sub>2</sub> loading effectively improved the surface water oxidation kinetics, so that photogenerated holes could undergo water oxidation reaction more quickly. Meanwhile, the photogenerated carrier recombination was inhibited, significantly improving the photoelectrocatalytic performance. In addition, since holes were more easily extracted from the surface of photoanode into electrolyte solution in the presence of RhO<sub>2</sub> cocatalyst, reducing accumulation on the surface of the photoanode, the BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> (1.65%) photoanode achieved excellent stability for more than 10 h.

**Key words:** BiVO<sub>4</sub>; RhO<sub>2</sub>; cocatalyst; photoelectrocatalysis; water splitting

随着人类社会的不断发展和化石能源的日益枯竭,人们对于可持续和环境友好型能源的需求不断增长。在可持续能源技术中,通过人工光合作用直接从太阳光中获取能量是一种解决能源危机的有效方法<sup>[1-2]</sup>。太阳能储量巨大(173000 TW,几乎是2017年全球能源消耗(17.91 TW)的10000倍),有望替代化石燃料、地热和风能等能源<sup>[3]</sup>。但太阳辐射的能量密度低、供给间歇性、不能直接储存,因此需要适合的捕获、转换和储存策略才能有效利用太阳能<sup>[4]</sup>。为此,人们已开展了大量研究寻找合适的材料和技术来利用太阳能生产化学燃料,其中最可行的途径之一是应用光电催化技术,通过太阳光照射将水分解为氢气和氧气,实现太阳能的转换储存<sup>[5-6]</sup>。

光电催化的关键是开发高性能的材料,其应具有光谱响应好、性质稳定、催化效率高、地球中储量丰富等特点。在众多光电催化材料中,钒酸铋(BiVO<sub>4</sub>)以其良好的化学稳定性、成本低廉、耐光腐蚀等特点受到广泛关注<sup>[7-8]</sup>,但是仍存在电导率低、光生载流子复合快、水氧化动力学缓慢等缺点,目前还远未达到最高的理论光电流值<sup>[9]</sup>。其中,水氧化动力学反应速率缓慢是限制BiVO<sub>4</sub>光电催化性能的重要因素<sup>[10]</sup>,它会导致表面活性位点无法及时进行水的氧化反应,产生的冗余光生载流子对发生复合,从而极大地限制了其光电流密度的提升及其光电催化领域的实际应用<sup>[11-12]</sup>。负载助催化剂是解决这一问题的有效手段,它可以改善半导体材料的水氧化动力学,有效降低水氧化反应活化能,使光生空穴快速参与反应,提高光生载流子的利用率,从而有效提升光电催化性能<sup>[13]</sup>。另外,由于纯BiVO<sub>4</sub>的水氧化动力学反应速率慢,生成的空穴在表面积形成光腐蚀,导致得其稳定性不高。负载助催化剂可

以有效提取光生空穴进行水氧化反应,有助于提高材料的稳定性<sup>[14]</sup>。

铑(Rh)系催化剂是广泛应用于化工、环保领域的催化材料,常用于汽车尾气NO<sub>x</sub>选择性催化还原等<sup>[15-16]</sup>,它具有反应条件温和、稳定性较好和催化效果显著等特点,在近代工业中占有重要地位<sup>[17-18]</sup>,但作为助催化剂目前在光电催化领域的应用研究还较少。Hisatomi等<sup>[19]</sup>将Rh基助催化剂负载到(GaN)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub>光催化剂上,发现水分解活化能被显著降低,且在中性溶液中光催化性能提升得更明显。但该研究针对粉末悬浮体系的光催化系统,催化剂回收利用成本高。Wang等<sup>[20]</sup>研究了硼酸钴对(004)面暴露的BiVO<sub>4</sub>光阳极性能的影响,中性电解质、1.23 V偏压下光电流密度达到2.5 mA/cm<sup>2</sup>,大大高于Co助催化修饰的BiVO<sub>4</sub>光阳极(0.69 mA/cm<sup>2</sup>)<sup>[21]</sup>。

为了改善BiVO<sub>4</sub>表面的水氧化动力学速率,提高其光电催化性能及稳定性,本工作通过浸渍法在BiVO<sub>4</sub>光阳极上负载了(0.79~3.14)% (质量分数)的纳米RhO<sub>2</sub>助催化剂,研究了RhO<sub>2</sub>助催化剂对BiVO<sub>4</sub>光阳极光电催化性能影响规律和机理及其稳定性改善等。

## 1 实验方法

### 1.1 RhO<sub>2</sub>修饰的BiVO<sub>4</sub>薄膜光阳极的制备

#### 1.1.1 导电玻璃的清洗

以FTO透明导电玻璃作为光阳极的基底,将FTO玻璃切割成2.5 cm×2.5 cm方片,用玻璃清洗剂、乙醇、丙酮(或异丙醇)分别超声清洗30 min,清除表面杂质和油污,然后在烘箱中干燥。对清洁后的FTO玻璃进行等离子体处理,使其表面更亲水,以便于后续旋涂工序。

### 1.1.2 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极的制备

先称取 2.90 g 五水合硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 99.999%), 溶于 3.09 mL 醋酸(CH<sub>3</sub>COOH, 36%), 得到 Bi 前驱体溶液(1.0 mol/L)。然后, 称取 1.59 g 乙酰丙酮氧钒(VO(acac)<sub>2</sub>, 99.999%)加入 38.39 mL 甲醇(CH<sub>3</sub>OH, 99%), 得到 V 前驱体溶液(0.15 mol/L)。将两种前驱体各搅拌 30 min 使其充分溶解, 然后将两种前驱体溶液混合(Bi/V 原子比为 1:1), 再搅拌 30 min, 得到橙棕色旋涂液。

用移液枪吸取 200 μL 橙棕色旋涂液, 滴加、均匀铺展在清洁的 FTO 表面, 设置旋涂机转速为 1500 r/s, 旋涂时间为 30 s。然后, 将旋涂好的薄膜移至热台, 150 °C 干燥 10 min。重复以上旋涂-干燥步骤 5 次以得到厚度约 400 nm 的薄膜。然后将沉积好的 BiVO<sub>4</sub> 前驱体薄膜放入马弗炉中, 以 2 °C/min 的速率升温至 500 °C 煅烧 3 h, 得到多孔 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极。

### 1.1.3 RhO<sub>2</sub> 修饰的 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极的制备

分别配置 1.0 mol/L NaOH 水溶液和 30 mL Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (铑盐浓度为 0.05~0.2 g/100 mL)水溶液。将前者逐滴缓慢加入到后者中, 直至出现沉淀(滴加量约为 3 mL), 然后将得到的多孔 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光阳极置入含铑液体中, 在室温下浸渍 30 min, 再用蒸馏水轻轻冲洗, 去除表面多余液体。最后将光阳极薄膜置于 350 °C 下煅烧 10 min, 获得 RhO<sub>2</sub> 与 BiVO<sub>4</sub> 界面结合较好的复合光阳极。Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O 浓度分别设定为: 0、0.05、0.1、0.2 g/100 mL, 用以调控 RhO<sub>2</sub> 负载量, 得到的复合光阳极依次命名为 BiVO<sub>4</sub>、BiVO<sub>4</sub>/0.05-RhO<sub>2</sub>、BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub>、BiVO<sub>4</sub>/0.2-RhO<sub>2</sub>。

## 1.2 样品表征与性能测试

### 1.2.1 样品表征

使用粉末 X 射线衍射仪(D2, phaser)对 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极样品进行物相分析, 采用 CuKα 射线进行辐射, 波长 λ=0.154056 nm, 2θ=20°~70°, 扫描速率 0.02 (°)/s。使用 X 射线光电子能谱仪(Escalab 250Xi)分析 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极样品的元素组成和原子价态, 使用 248.6 eV 处 C1s 峰校准元素结合能。使用场发射扫描电镜(Model S-4800)观察 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极的表面形貌, 工作电压为 5 kV, 并用能谱仪(X-MAX)测试样品表面各元素的分布情况。将催化剂从 FTO 基底上刮下, 并分散于适量的无水乙醇中, 滴在铜网上, 干燥后用透射电子显微镜(JEM-2100F)观察 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极样品内部的微结构和界面, 仪器加速电压为 100~200 kV。使

用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Prodigy- ICP)测定从 FTO 玻璃上刮下的 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极中 RhO<sub>2</sub> 的含量。使用紫外-可见分光光度计(UV-3600)测定 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极的漫反射吸收光谱, 并依照公式计算其带隙, BaSO<sub>4</sub> 作为白板调整测试基线, 波长范围设定为 400~600 nm。

### 1.2.2 光电催化性能测试

利用电化学工作站(Bio-logic SAS, VSP-300)在标准三电极系统中测量 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极的光电化学(Photoelectrochemical, PEC)性能, 以光阳极样品作为工作电极, 铂(Pt)片电极作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极。通过配备可见光滤光片(λ≥420 nm)的 300 W 氙灯来模拟可见光(100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1.5G)。考虑到亚硫酸钠溶液的空穴捕获作用和离子电导作用, 研究选择电解质溶液为 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液(pH8.5), 并与 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH6.8)进行了对比。线性伏安扫描曲线(Linear sweep voltammetry, LSV)的扫描速率为 30 mV/s, 范围为 0~1.4 V (vs. RHE)。

### 1.2.3 光电催化产氢、产氧性能测试

在密封的石英容器中测试 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极的光电催化分解水性能。使用电化学工作站在三电极体系中对工作电极施以 1.23 V (vs. RHE)的偏压, 使用带有可见光滤光片(λ≥420 nm)的 300 W 氙灯模拟可见光, 以 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液作为电解液。施加电压前, 高纯氩气(Ar)以 10 mL/min 的流速吹入反应容器中, 保持吹扫 10 min, 以完全去除残留在反应体系中的空气, 避免测量析出的氢气和氧气量不准。每隔 15 min 用气相色谱仪(GC-7900, 天美, 中国)测定产生的气体的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阳极的物相结构

图 1(a)是不同负载量 RhO<sub>2</sub> 修饰 BiVO<sub>4</sub> 光阳极的 XRD 图谱, 可以看出, 所有 BiVO<sub>4</sub> 基光阳极薄膜均具有良好的结晶度, 并且衍射峰都与单斜相 BiVO<sub>4</sub> (JCPDS#14-0688)一致, 表明经 500 °C 煅烧后前驱体完全转化为单斜相 BiVO<sub>4</sub>。单斜相 BiVO<sub>4</sub> 带隙为 2.4~2.5 eV, 较四方相 BiVO<sub>4</sub> 的带隙 2.9 eV 更小、光吸收范围更宽。负载 RhO<sub>2</sub> 没有改变 BiVO<sub>4</sub> 光阳极的晶体结构, 仍保持单斜相晶型。另外, 相对于纯 BiVO<sub>4</sub> 而言, 不同负载量 RhO<sub>2</sub> 修饰的 BiVO<sub>4</sub> 光阳极的 XRD 图谱中均没有观察到新的衍射峰, 这可能是由于 RhO<sub>2</sub> 负载量较小、晶粒尺寸小且均

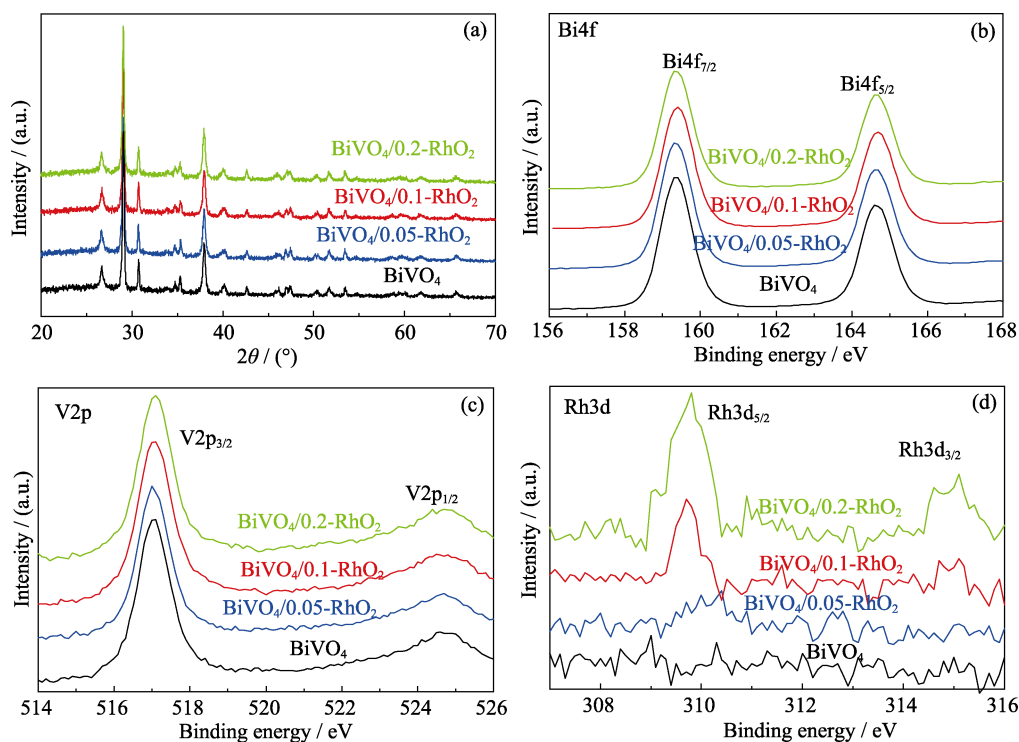


图 1 不同负载量  $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极的(a)XRD 图谱, 以及(b)Bi4f, (c)V2p 和(d)Rh3d 的高分辨率 XPS 图谱  
Fig. 1 (a) XRD patterns and XPS spectra of (b) Bi4f, (c) V2p, (d) Rh3d of all  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  photoanodes

匀分散在  $\text{BiVO}_4$  纳米颗粒表面等造成的。通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定了不同浓度铈盐制备的  $\text{RhO}_2$  修饰  $\text{BiVO}_4$  光阳极中  $\text{RhO}_2$  的负载量,  $\text{BiVO}_4/0.05\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.2\text{-RhO}_2$  测得的  $\text{RhO}_2$  质量分数分别为 0.79%、1.65% 和 3.14%, 且 Bi 和 V 的含量比约为 1:1。随着铈盐浓度增加,  $\text{RhO}_2$  在  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  光阳极中的负载比例逐渐增大。

对负载不同比例的  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  样品进行 X 射线光电子能谱分析, 其结果如图 1(b~d)所示。图 1(b, c) 显示了  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  光阳极的 Bi4f、V2p 的 XPS 图谱, 其中 Bi4f 谱在 159.1 和 164.5 eV 处的两个峰和 V2p 谱在 516.8 和 524.5 eV 处两个峰分别对应于文献报道的  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{V}^{5+}$ [22], 且负载后各峰的位置不变, 这说明负载助催化剂  $\text{RhO}_2$  并不影响  $\text{BiVO}_4$  光阳极各元素的价态。图 1(d)为  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  光阳极中 Rh 元素的 XPS 图谱, 在所有  $\text{RhO}_2$  负载样品中都观察到了位于 309.8 和 314.7 eV 处的 Rh3d 峰, 对应于  $\text{Rh}^{4+}$ [23], 表明铈盐经过浸渍和 350 °C 煅烧后以  $\text{Rh}^{4+}$  形式存在, 而此前研究中负载的 Rh 多以 +3 价形式存在[24], 其 Rh3d 峰位于 308.7 和 313.23 eV。另外,  $\text{Rh}^{4+}$  特征峰的强度随着负载量增加而增大, 而纯  $\text{BiVO}_4$  在这个区域没有峰。这证明浸渍法成功地将  $\text{RhO}_2$  负载到  $\text{BiVO}_4$  光阳极表面上。

## 2.2 $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$ 光阳极的形貌与元素分布

通过场发射扫描电镜观察了纯  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  薄膜光阳极的表面形貌, 如图 2(a~d)所示。通过金属有机物分解法制备的  $\text{BiVO}_4$  光阳极显示出多孔结构, 颗粒直径约为 100~250 nm, 这种形貌有利于电子传输和电解液与光阳极之间的充分接触[25], 载流子扩散到表面的时间与粒径的平方成反比, 颗粒太大, 则参与水氧化的空穴大大减少。通过浸渍法负载的  $\text{RhO}_2$  助催化剂颗粒尺寸大小均匀, 约为 10~25 nm, 小于  $\text{BiVO}_4$  颗粒间孔隙(100~300 nm), 较均匀地分布在  $\text{BiVO}_4$  的颗粒表面和光阳极膜层中, 未发现明显团聚情况。 $\text{RhO}_2$  助催化剂的均匀分布有利于  $\text{RhO}_2\|\text{BiVO}_4$  和  $\text{RhO}_2\|\text{电解质}$  之间良好的界面接触, 使光生载流子快速有效地传输[26]。利用 X 射线能谱仪进一步观察复合薄膜表面的元素分布, 其结果如图 2(e)对应的 Bi、V、Rh 分布图所示, Rh 元素在  $\text{BiVO}_4$  样品表面分布均匀。

从 FTO 基底刮下薄膜光阳极, 分散在无水乙醇中并干燥。其 TEM 观察结果如图 3 所示。 $\text{BiVO}_4$  纳米晶粒尺寸为 50~80 nm, 小于 SEM 观察到的颗粒尺寸(100~250 nm), 表明 SEM 观察到的颗粒为更细晶粒的团聚体, 热处理后  $\text{BiVO}_4$  颗粒膜中晶粒连接较好。 $\text{RhO}_2$  纳米颗粒尺寸约为 15 nm, 与 SEM 观察到的颗粒尺寸基本一致、分散较好。图 3(b, d) 为相应



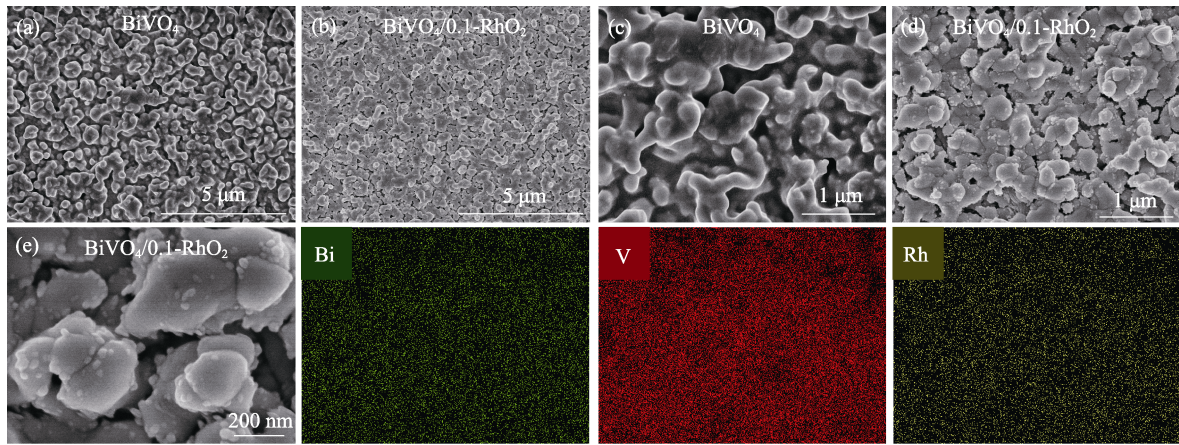


图 2 纯 BiVO<sub>4</sub> 和 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 的(a, b)低倍和(c, d)高倍场发射扫描电镜照片,  
(e) BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 高倍场发射扫描电镜照片及其 Bi、V、Rh 的元素分布图

Fig. 2 (a, b) Low-magnification and (c, d) high-magnification FESEM images of bare BiVO<sub>4</sub> surface and BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> photoanodes, and (e) high-magnification SEM image with elemental mappings of the BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> photoanode

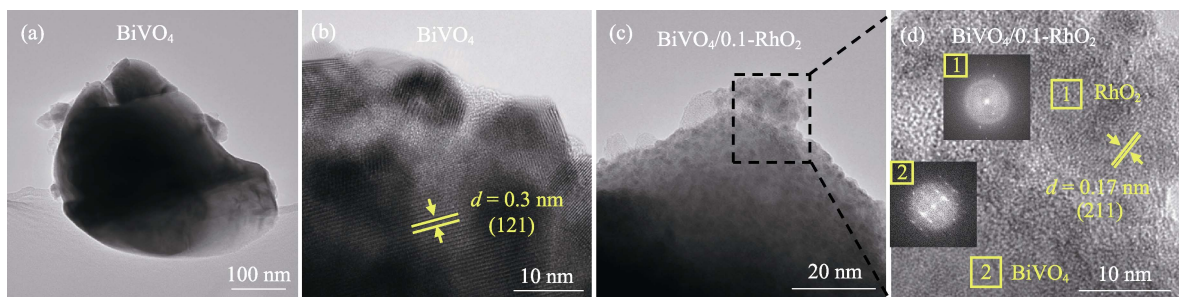


图 3 (a, b)纯 BiVO<sub>4</sub> 和(c, d) BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 的(a, c) TEM 和(b, d) HRTEM 照片

Fig. 3 (a, c) TEM and (b, d) HRTEM images of (a, b) bare BiVO<sub>4</sub> and (c, d) BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> photoanodes  
The inset in (d) is the SAED patterns of the selected area

的 HRTEM 照片, 从中可清晰地观察到晶格条纹, 说明 BiVO<sub>4</sub> 和浸渍煅烧得到的 RhO<sub>2</sub> 颗粒均具有良好的结晶度。由 HRTEM 照片测量得到 BiVO<sub>4</sub> 的晶面间距为 0.30 nm, 对应于单斜相的(121)晶面, 同时测量得到 RhO<sub>2</sub> 的晶面间距为 0.17 nm, 对应于 RhO<sub>2</sub> 的(211)晶面。图 3(d)的插图 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 薄膜光阴极的选区电子衍射图, 图 3(d)中“1”处显示为单晶斑点及多晶衍射环, 说明 RhO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸更小。从图 3(d)中“2”处可观察到明亮清晰的单晶衍射斑点, 说明选定区域对应单晶结构 BiVO<sub>4</sub>。

### 2.3 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的光学性能

通过 UV-Vis DRS 光谱研究了 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极样品的光学性质和带隙(图 4), 所有样品均显示出非常强的吸收边, 符合文献报道的单斜相 BiVO<sub>4</sub> 吸收<sup>[27]</sup>。随着 RhO<sub>2</sub> 负载量的增加, 光阴极的吸收边变化可忽略, 说明负载 RhO<sub>2</sub> 不影响 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的吸收边。这是由于 RhO<sub>2</sub> 仅为少量负载, 且均匀分布于 BiVO<sub>4</sub> 表面, 并没有形成晶格内掺杂, 因此并不改变 BiVO<sub>4</sub> 吸收边<sup>[28]</sup>。吸收基线相对于纯

BiVO<sub>4</sub> 光阴极薄膜而言有所升高, 这是由于 RhO<sub>2</sub> 纳米颗粒为灰黑色, 在可见光波段均有吸收, 使得整体光吸收有所增强。Fei 等<sup>[24]</sup>将 RhO<sub>x</sub> 负载到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面, 同样观察到吸收基线整体抬升, 而吸收边不变, 这种光响应扩大对光电催化性能的提升是有利的。通过吸收光谱的  $\tau a c$  图确定各负载量 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的带隙。纯 BiVO<sub>4</sub> 薄膜为 2.42 eV, 与文献报道的单斜相 BiVO<sub>4</sub> 带隙一致。

### 2.4 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的光电催化性能

在标准三电极系统中对所有 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极样品进行了 PEC 分解水测试, 以 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 作为电解液, 300 W 氙灯和可见光滤光片( $\lambda \geq 420$  nm)作为光源(AM 1.5 G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>), 测试结果如图 5 所示。图中结果显示, 负载 RhO<sub>2</sub> 后所有的光阴极样品的 PEC 性能都得到显著提升, 其中 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub>、BiVO<sub>4</sub>/0.2-RhO<sub>2</sub> 在 1.23 V (vs. RHE) 偏压下光电流密度超过 3.8 mA/cm<sup>2</sup>, 高于 Ju 等<sup>[29]</sup>报道的 Au/SnO<sub>2</sub>/Mo:BiVO<sub>4</sub> (1.53 mA/cm<sup>2</sup>), 也高于 Qi 等<sup>[30]</sup>报道的 Mo-BiVO<sub>4</sub>/NiCoP (3.21 mA/cm<sup>2</sup>), 而纯 BiVO<sub>4</sub> 光阴极

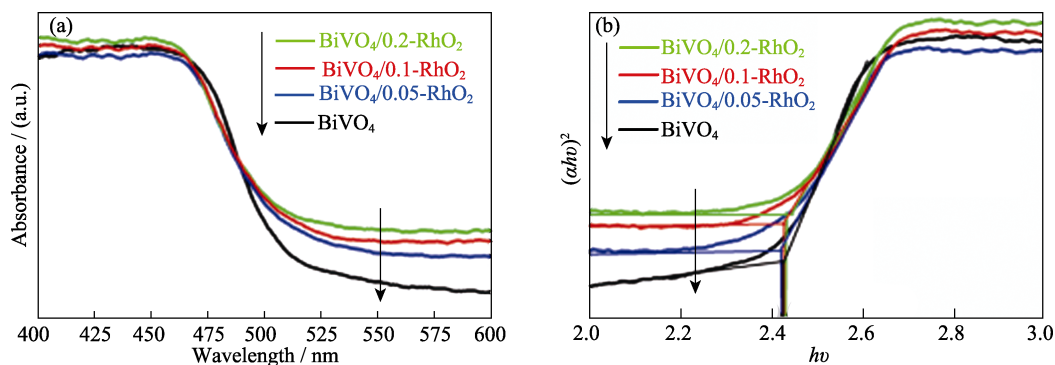


图 4 不同负载量  $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极的(a) UV-Vis DRS 光谱和(b)  $(ah\nu)^2$  vs  $h\nu$  的 tauc 图  
Fig. 4 (a) UV-Vis DRS spectra and (b)  $(ah\nu)^2$  vs  $h\nu$  tauc plots of  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  photoanodes

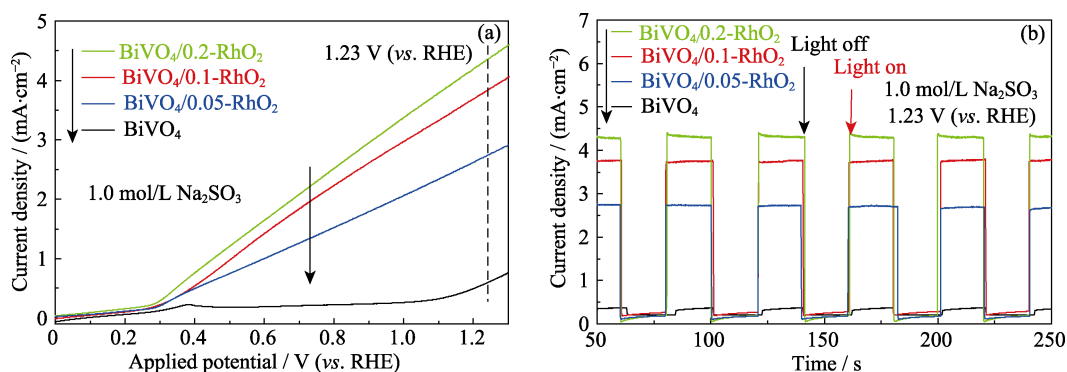


图 5 不同负载量  $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极的(a)线性扫描伏安(LSV)曲线和(b)光电流响应曲线, 测试电解液为 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5)  
Fig. 5 (a) Liner sweep voltammetry curves and (b) photocurrent response plots of  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  photoanodes in 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5) electrolyte

的电流密度仅为  $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , Wang 等<sup>[20]</sup>研究结果也显示未经过处理的  $\text{BiVO}_4$  光阳极电流密度低于  $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。光照条件相同, 电解质成分有所不同, 本研究采用  $1.0 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液为电解质。由此可见,  $\text{RhO}_2$  作为  $\text{BiVO}_4$  的助催化剂, 较少的负载量就可以显著提升光电催化性能。

图 5(b)为样品的光开关时间电流曲线, 每隔 20 s 进行开/关灯操作时, 所有样品光电流均立即产生/消失, 并且在多次开关操作循环后峰值光电流并未下降, 说明掺杂后的样品仍对光具有良好响应。随着负载量增大, 在  $1.23 \text{ V}$  (vs. RHE) 偏压下样品的光电流呈现持续上升趋势(图 5(b)),  $\text{BiVO}_4/0.05\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.2\text{-RhO}_2$  的光电流分别为  $2.69$ 、 $3.81$ 、 $4.31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 相较纯  $\text{BiVO}_4$  分别提升了  $7.2$ 、 $10.58$  和  $11.91$  倍。 $\text{RhO}_2$  助催化剂负载对光电流提升效果十分显著, 但继续增大负载量, 光电流的提高幅度增长不大, 可能有以下几个原因: 其一, 助催化剂负载量过多会阻挡  $\text{BiVO}_4$  对太阳光能量的利用和吸收; 其二, 助催化剂负载量进一步增加, 部分助催化剂之间团聚形成大颗粒, 助催化剂

与  $\text{BiVO}_4$  有效接触并未明显提高; 其三, 过多的助催化剂可能会成为光生载流子的复合中心。因此, 考虑到贵金属铑的资源成本, 本研究取  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  为最佳负载量的光电阳极。

亚硫酸根有助于空穴快速迁移<sup>[31-32]</sup>, 为了研究负载  $\text{RhO}_2$  助催化剂在  $\text{BiVO}_4$  光阳极光电催化分解水过程中其所起的作用, 其他测试条件不变, 在  $0.5 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中测试了各样品的 PEC 分解水性能, 其结果如图 6 所示。在  $1.23 \text{ V}$  (vs. RHE) 时,  $\text{BiVO}_4/0.05\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/0.2\text{-RhO}_2$  的光电流分别为  $1.27$ 、 $1.90$ 、 $2.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 约为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  电解液中的  $1/2$ , 与文献报道趋势一致<sup>[31-32]</sup> (添加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  后,  $1.23 \text{ V}$  (vs. RHE) 时光电流提升约两倍)。值得注意的是, 钼掺杂钒酸铋电极中添加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  后, 光电催化分解水的起始电位均发生负移 ( $0.6 \text{ V} \rightarrow 0.3 \text{ V}$ )<sup>[31-32]</sup>, 这是由于  $\text{SO}_3^{2-}$  被空穴氧化反应所需外加偏压比水的氧化反应更低。本研究中负载  $\text{RhO}_2$  助催化剂后, 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  电解液中起始电压均约为  $0.3 \text{ V}$ , 表明有助催化剂的  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  光阳极未添加空穴捕获剂时也可以在较低偏压下实



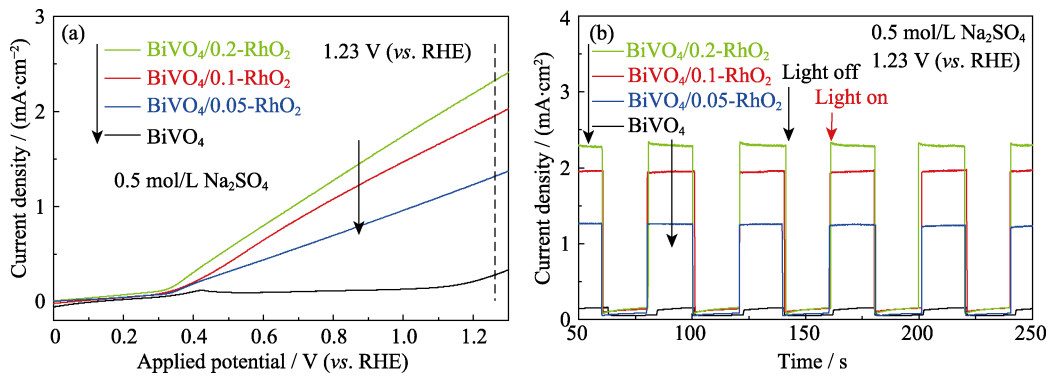


图 6 不同负载量 RhO<sub>2</sub> 修饰的 BiVO<sub>4</sub> 光阴极的(a)线性扫描伏安(LSV)曲线和 (b)光电流响应曲线, 测试电解液为 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH6.8)

Fig. 6 (a) Liner sweep voltammetry curves and (b) photocurrent response plots of all BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> photoanodes in 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH6.8) electrolyte

现空穴与水的氧化反应。比如 0.8 V (vs. RHE)下, 无助催化剂的光阳极在不含 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的电解质中光电流密度仅为含亚硫酸钠的 1/6<sup>[31]</sup>到 1/4<sup>[32]</sup>, 而本研究中仍可保持 1/2, 说明助催化剂在不空穴捕获剂时仍能促进产氧反应。

## 2.5 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的电化学阻抗

为了研究负载 RhO<sub>2</sub> 对 BiVO<sub>4</sub> 光阴极表面电荷分离与转移性能的影响, 通过耐奎斯特(Nyquist)曲线研究了 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极固液界面的阻抗, 并采用简单的 Randles-Ershler (R-E)电路模型作为等效电路模型, 其中包括电解质的电阻( $R_{EL}$ ), 光阴极和电解质界面的电荷转移电阻( $R_{CT}$ )和电容相位元件( $C_{PE}$ ), 其结果如图 7 所示。结果表明, 随着 RhO<sub>2</sub> 负载量增大, 光阴极的固液界面阻抗逐渐降低, 说明光生载流子更容易从光阴极转移到电解质溶液中进行反应, 从而降低光生载流子的复合, 这与 PEC 分解水电化学测试结果一致。同时也进一步证明负载 RhO<sub>2</sub> 有效改善了 BiVO<sub>4</sub> 光阴极表面电荷分离, 并有助于空穴从光阴极转移到电解质溶液中, 从而提高了光阴极的光电催化性能。

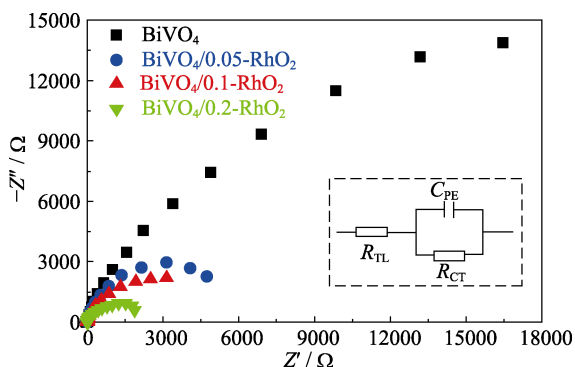


图 7 不同负载量 RhO<sub>2</sub> 修饰的 BiVO<sub>4</sub> 光阴极的 Nyquist 图  
Fig. 7 Nyquist plots of the BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> photoanodes  
The inset showing the equivalent circuit

## 2.6 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 光阴极的稳定性能与偏压产氢、产氧性能

对综合性能较好的 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阴极样品进行稳定性测试, 其结果如图 8(a)所示。可以看出, BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阴极在近中性(pH8.5)条件下表现出 10 h 以上的稳定性, 而未被助催化剂修饰的纯 BiVO<sub>4</sub> 由于严重的光腐蚀, 仅表现出 2~4 h 的稳定性。这主要是由于负载的 RhO<sub>2</sub> 有效转移了表面的光生空穴, 避免了光腐蚀, 从而显著提升了光阴极的稳定性。另外, 通过浸渍法负载的 RhO<sub>2</sub> 在 BiVO<sub>4</sub> 表面结合牢固, 经过 10 h 没有发生脱落等现象, 光电流未发生明显下降。另外, BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阴极具有良好的光稳定性, 催化前后的 XRD 图谱如图 8(b)所示。与新制备样品相比, BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 进行 PEC 分解水实验 10 h 后物相未发生变化, 仍能保持 BiVO<sub>4</sub> 相对稳定的相结构。

可见光照射下 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阴极分解水产氢和产氧结果如图 9 所示。最近的研究表明, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 电解液中不含氢元素有机牺牲剂, 避免了其自身产氢贡献, 因此可以更准确地评估光阴极的催化产气效率<sup>[33]</sup>。本研究以 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 作为电解液测试 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阴极的产氢量和产氧量。需要强调的是, 虽然在光解水过程中 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和水氧化有竞争关系, 但是由于 RhO<sub>2</sub> 助催化剂降低了水氧化反应的活化能, 使水的氧化反应更容易发生, 实验也对比过 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液的产氧量, 其产氧量约为 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的一半, 与光电流密度结果一致。产气测试结果发现, H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的产气比非常接近 2 : 1, 这表明制备的光阳极可以在不添加有机牺牲剂(如甲醇等)的情况下实现水的完全分解。同样 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 电解质中, 不含助催化剂的 BiVO<sub>4</sub> 产氢/产氧比为 2.3 : 1, 亚硫酸根消耗了更

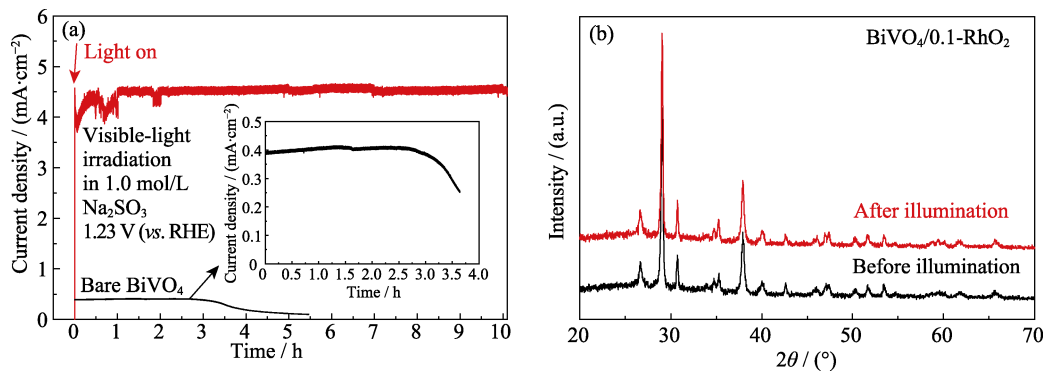


图 8 可见光照射、外加偏压为 1.23 V (vs. RHE)、电解液为 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5)条件下  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  光阳极的(a)光电流稳定性和(b)催化前后的 XRD 图谱

Fig. 8 (a) Photocurrent stability of the  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  photoanode in 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5) under visible-light illumination, and (b) XRD patterns of the  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  photoanodes before and after illumination, respectively

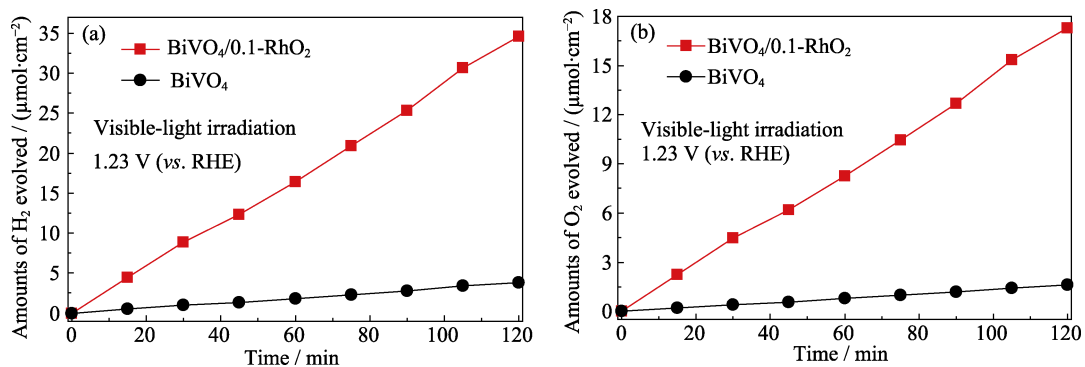


图 9 在可见光激发、外加偏压为 1.23 V (vs. RHE)、电解液为 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5)条件下  $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  光阳极的(a)产氢速率曲线和(b)产氧速率曲线

Fig. 9 (a) Hydrogen and (b) oxygen evolution vs. reaction time per illuminated area for bare  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$  photoanodes under visible-light irradiation with the electrolyte of 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (pH8.5) as hole scavenger

多空穴。 $\text{BiVO}_4/0.1\text{-RhO}_2$  光阳极的产氧速率为  $8.22 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ , 比未掺杂样品提高了 10.23 倍, 这个结果与 PEC 光电流测试结果(10.58 倍)一致, 且产氧速率优于 Maeda 等<sup>[34]</sup>报道的  $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  核壳结构修饰的  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  ( $2.4 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ), 也优于 Wang 等<sup>[35]</sup>报道的  $\text{Pt}/\text{Co-Pi}$  助催化剂修饰  $\text{BiVO}_4$  ( $4.23 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ )。

## 2.7 $\text{BiVO}_4/\text{RhO}_2$ 光阳极的工作机理

图 10 给出了  $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极在可见光照射下进行光电催化分解水的机理示意图。当可见光照射到  $\text{RhO}_2/\text{BiVO}_4$  光阳极上时,  $\text{BiVO}_4$  价带上的电子被激发至导带, 在价带中生成相应的空穴。纯  $\text{BiVO}_4$  中的空穴只能直接以缓慢的水氧化动力学路径与水反应, 反应速率慢, 使得来不及参与反应的空穴在光阳极表面积累, 从而导致光腐蚀。 $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极中的  $\text{RhO}_2$  助催化剂有效降低了水氧化反应的活化能, 使得生成的光生空穴能够快速与电解液里的水反应, 从而显著提升光电催化效果。另外, 通过快速有效的空穴提取, 可以避免

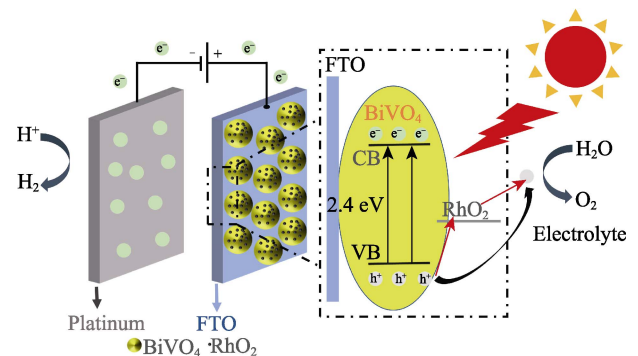


图 10  $\text{RhO}_2$  修饰的  $\text{BiVO}_4$  光阳极在可见光照射下进行光电催化分解水的机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram depicting PEC water splitting of the  $\text{RhO}_2$ -modified  $\text{BiVO}_4$  photoanode under visible light irradiation

表面的光腐蚀, 获得更好的光稳定性。

## 3 结论

不同浓度的铈盐经氢氧化钠溶液沉淀出氢氧化铈后, 通过静电自组装均匀负载在多孔  $\text{BiVO}_4$  光阳



极薄膜上, 负载量与含铈液体浓度相关性良好, RhO<sub>2</sub> 细晶粒在 BiVO<sub>4</sub> 表面分散均匀、两者界面接触良好、PEC 性能随铈负载量提高而显著增加。考虑到贵金属铈的成本昂贵, BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> (含 RhO<sub>2</sub> 1.65%) 为最优负载量, 在 1.23 V (vs. RHE) 条件下可见光光电流达到 3.81 mA·cm<sup>-2</sup> (1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液, pH8.5), 相较纯 BiVO<sub>4</sub> 提升了 10.58 倍。RhO<sub>2</sub> 的负载有效改善了光阳极的表面水氧化动力学, 并使光生空穴更容易从光阳极表面转移到电解质溶液中, 抑制光生载流子复合, 从而显著提升光电催化性能。另外, 由于 RhO<sub>2</sub> 负载后空穴可以更快与电解质溶液进行水氧化反应, 减少在光阳极表面积累, 因此 BiVO<sub>4</sub>/0.1-RhO<sub>2</sub> 光阳极稳定性在 10 h 以上。由此可见, 制备的 BiVO<sub>4</sub>/RhO<sub>2</sub> 薄膜光阳极具备潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] FANG M, CAI Q, QIN Q, *et al.* Mo-doping induced crystal orientation reconstruction and oxygen vacancy on BiVO<sub>4</sub> homojunction for enhanced solar-driven water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **421**: 127796.
- [2] ZHANG W, SHEN Q, XUE J, *et al.* Preparation and photoelectrochemical water oxidation of hematite nanobelts containing highly ordered oxygen vacancies. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(12): 1290–1296.
- [3] HAN X, SI T, LIU Q, *et al.* 2D bimetallic RuNi alloy co-catalysts remarkably enhanced the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 130824.
- [4] SU K, ZHANG Y, LU F, *et al.* Platinum decorated titanium dioxide nanosheets for efficient photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(11): 1200–1204.
- [5] KIM J H, LEE J S. Elaborately modified BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water splitting. *Advanced Materials*, 2019, **31**(20): 1806938.
- [6] HE Y M, HAMANN T, WANG D W. Thin film photoelectrodes for solar water splitting. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(7): 2182–2215.
- [7] BAE D, SEGER B, VESBORG P C K, *et al.* Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(7): 1933–1954.
- [8] LU X, YE K H, ZHANG S, *et al.* Amorphous type FeOOH modified defective BiVO<sub>4</sub> photoanodes for photoelectrochemical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131027.
- [9] JIAN J, JIANG G S, VAN DE KROL R, *et al.* Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nano Energy*, 2018, **51**: 457–480.
- [10] GAO Y, FAN W, QU K, *et al.* Confined growth of Co-Pi cocatalyst by organic semiconductor polymer for boosting the photoelectrochemical performance of BiVO<sub>4</sub>. *New Journal of Chemistry*, 2019, **43**(21): 8160–8167.
- [11] PENG B, XIA M, LI C, *et al.* Network structured CuWO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>/Co-Pi nanocomposite for solar water splitting. *Catalysts*, 2018, **8**(12): 663–672.
- [12] YE K H, WANG Z L, GU J W, *et al.* Carbon quantum dots as a visible light sensitizer to significantly increase the solar water splitting performance of bismuth vanadate photoanodes. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(3): 772–779.
- [13] ZENG Q Y, LI J H, LI L S, *et al.* Synthesis of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> photoanode using a reaction of bismuth nitrate with peroxovanadate on WO<sub>3</sub> film for efficient photoelectrocatalytic water splitting and organic pollutant degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **217**: 21–29.
- [14] ZHONG D K, CHOI S, GAMELIN D R. Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by "Co-Pi" catalyst-modified W: BiVO<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(45): 18370–18377.
- [15] RITLENG V, SIRLIN C, PFEFFER M. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C–C bond formation involving C–H activation and addition on unsaturated substrates: reactions and mechanistic aspects. *Chemical Reviews*, 2002, **102**(5): 1731–1769.
- [16] SONG G, WANG F, LI X. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium (III)-catalyzed oxidative C–H activation. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(9): 3651–3678.
- [17] CAMPBELL C T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties. *Surface Science Reports*, 1997, **27**(1/2/3): 1–111.
- [18] COLBY D A, TSAI A S, BERGMAN R G, *et al.* Rhodium catalyzed chelation-assisted C–H bond functionalization reactions. *Accounts of Chemical Research*, 2012, **45**(6): 814–825.
- [19] OHNO T, BAI L, HISATOMI T, *et al.* Photocatalytic water splitting using modified GaN:ZnO solid solution under visible light: long-time operation and regeneration of activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(19): 8254–8259.
- [20] WANG S, CHEN P, YUN J H, *et al.* An electrochemically treated BiVO<sub>4</sub> photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(29): 8500–8504.
- [21] MIAO Y, LIU J, CHEN L, *et al.* Single-atomic-Co cocatalyst on (040) facet of BiVO<sub>4</sub> toward efficient photoelectrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**: 131011.
- [22] PERRY S C, PANGOTRA D, VIEIRA L, *et al.* Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen. *Nature Reviews Chemistry*, 2019, **3**(7): 442–458.
- [23] ZHANG Y P, LI Y, NI D Q, *et al.* Improvement of BiVO<sub>4</sub> photoanode performance during water photo-oxidation using Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite as a co-catalyst. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(32): 1902101.
- [24] FEI H, SHAO J, LI H, *et al.* Construction of ultra-thin 2D CN-Br-0.12/2% RhO<sub>2</sub> photo-catalyst with rapid electron and hole separation for efficient bisphenol A degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **299**: 120623.
- [25] LEITE E R, MACIEL A P, WEBER I T, *et al.* Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution. *Advanced Materials*, 2002, **14**(12): 905–908.
- [26] FOUNTAINE K T, LEWERENZ H J, ATWATER H A. Interplay of light transmission and catalytic exchange current in photoelectrochemical systems. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(17): 173901.
- [27] TOLOD K R, HERNANDEZ S, RUSSO N. Recent advances in the BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for sun-driven water oxidation: top-performing photoanodes and scale-up challenges. *Catalysts*, 2017, **7**(1): 13–23.
- [28] SHE H, YUE P, HUANG J, *et al.* One-step hydrothermal deposition of F:FeOOH onto BiVO<sub>4</sub> photoanode for enhanced water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 123703.
- [29] JU S, JUN J, HUH D, *et al.* Simultaneous improvement of absorption and separation efficiencies of Mo:BiVO<sub>4</sub> photoanodes via nanopatterned SnO<sub>2</sub>/Au hybrid layers. *ACS Sustainable Chem-*

- istry & Engineering*, 2019, **7(20)**: 17000–17007.
- [30] QI J, KONG D, LIU D, *et al.* Bimetallic phosphide decorated Mo-BiVO<sub>4</sub> for significantly improved photoelectrochemical activity and stability. *RSC Advances*, 2019, **9(27)**: 15629–15634.
- [31] YIN X, QIU W, LI W, *et al.* High porosity Mo doped BiVO<sub>4</sub> film by vanadium re-substitution for efficient photoelectrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**: 124365.
- [32] JIAN J, XU Y, YANG X, *et al.* Embedding laser generated nanocrystals in BiVO<sub>4</sub> photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 2609.
- [33] COSTANTINO F, KAMAT P V. Do sacrificial donors donate H<sub>2</sub> in photocatalysis? *ACS Energy Letters*, 2021, **7**: 242–246.
- [34] MAEDA K, XIONG A, YOSHINAGA T, *et al.* Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49(24)**: 4096–4099.
- [35] WANG D, LI R, ZHU J, *et al.* Photocatalytic water oxidation on BiVO<sub>4</sub> with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: essential relations between electrocatalyst and photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(8)**: 5082–5089.

## 我与郭景坤先生

1997–2000 年，我师从郭景坤院士和高濂研究员攻读博士学位，从事纳米二氧化钛光催化材料的制备与性能研究。第一次见到郭先生是博士生面试，郭先生温和、谦逊和儒雅的科学家风范留给我极其深刻的印象，并给我后来的为人处事树立了光辉榜样。光催化属于物理化学、化学工程、材料科学等交叉学科，当时国内相关研究也仅是起步阶段，向郭先生汇报进展时，先生并不急于求成，使我能沉下心做比较深入的研究。博士期间发表在 *Appl. Catal. B*，《无机材料学报》的论文也因此有着广泛的影响力。



(左一：张青红；左二：郭景坤先生；右二：严东生先生；  
右一：施剑林研究员，2019 年当选中科院院士)

每到新年，郭先生都会邀请学生们去他家做客，我们一待就是大半天。先生尽管工作异常繁忙，但在这段时间里总会专心听我们汇报尚比较初级的研究工作，耐心地指出后续研究的重点和难点，帮助我们树立起学术自信。师母则准备丰盛饭菜，轻松环境使大家不再拘谨，畅所欲言。毕业留所工作后，我又处处亲眼见证了先生的高风亮节：关心所里发展、认真听取所领导及学术带头人的报告、从不谋一己之利。

毕业后，我一直从事太阳能材料方面研究，取得每一点成绩都与先生的勉励和指导分不开，我永远缅怀敬爱的郭先生！

(张青红)