

引文格式:高乾锐,卫爱丽,张王刚. 利用FeOOH助催化剂修饰的BiVO₄进行光电催化甘油氧化制GLAD和DHA[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 610-619.

GAO Qianrui, WEI Aili, ZHANG Wanggang. Photoelectrocatalytic glycerol oxidation to GLAD and DHA with FeOOH co-catalyst modified BiVO₄[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 610-619.

利用FeOOH助催化剂修饰的BiVO₄进行光电催化甘油氧化制GLAD和DHA

高乾锐, 卫爱丽, 张王刚

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原)

摘要:【目的】随着生物柴油产业的发展,粗甘油(GLY)作为其主要副产品,积累了大量的存量,其有效利用对于促进生物柴油产业的可持续发展具有重要意义。已有研究中将粗甘油转化为高附加值的化学品,过程中往往面临成本高、效率低或产品选择性不足的问题。【方法】采用原位生长法,在BiVO₄表面成功制备了一层非晶态FeOOH助催化剂,显著提升了甘油的光电催化氧化性能。在0.1 mol/L甘油和0.1 mol/L Na₂SO₄的电解质溶液中,BiVO₄/FeOOH复合光阳极展现出85.3%的C3化合物选择性,较纯BiVO₄提高了32.7%。特别是甘油醛(GLAD)和二羟基丙酮(DHA)的产率分别达到了1.73 mmol/L和0.59 mmol/L,分别是纯BiVO₄的11.5倍和7.4倍。【结果】实验结果表明,BiVO₄与FeOOH形成的p-n结构不仅显著提高了电荷转移性能和光能利用率,而且通过界面处p-n结构诱导的Fe²⁺不饱和位点的形成,在光照条件下促进了光生空穴向催化剂表面的迁移,加速了甘油氧化反应。本研究不仅为粗甘油的高值化利用提供了一种有效途径,也为光电催化材料的设计和应用提供了新的借鉴。

关键词: BiVO₄; FeOOH; 复合光阳极; 光电催化; 甘油氧化; C3产物

中图分类号: O643.38 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240355 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0610-10

Photoelectrocatalytic Glycerol Oxidation to GLAD and DHA with FeOOH Co-Catalyst Modified BiVO₄

GAO Qianrui, WEI Aili, ZHANG Wanggang

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】With the development of biodiesel industry, crude glycerol, as its main by-product, has accumulated a large stock, and its effective utilization is of great significance to promote the sustainable development of biodiesel industry. Although studies have been devoted to the conversion of crude glycerol into high value-added chemicals, the existing methods often face the problems of high cost, low efficiency, and or insufficient product selectivity. 【Methods】In this study, a layer of amorphous FeOOH co-catalyst was successfully prepared on the surface of BiVO₄ by *in-situ* growth method, which significantly enhanced the photoelectrocatalytic oxidation performance of glycerol. 【Results】In an electrolyte solution of 0.1 mol/L glycerol and 0.1 mol mol/L Na₂SO₄, the BiVO₄/

收稿日期: 2024-05-13; 修回日期: 2024-06-03

基金项目: 山西省自然科学基金项目(201903D421081); 中国山西核心技术和共性技术研究开发项目(20201102018); 山西省基础研究计划项目(202103021224079); 山西省重点研发计划(202102040201008);

第一作者: 高乾锐, 硕士研究生, (E-mail) gaotyut@163.com

通信作者: 张王刚, 博士, 副教授, 主要从事TiO₂光催化、光电催化及碳材料研究工作, (E-mail) zhangwanggang@tyut.edu.cn

FeOOH composite photoanode exhibits 85.3 % selectivity for C3 compounds, which is 32.7 % higher than that of pure BiVO₄. In particular, the yields of glyceraldehyde (GLAD) and dihydroxyacetone (DHA) reaches 1.73 and 0.59 mmol L⁻¹, which are 11.5 and 7.4 times higher than those of pure BiVO₄, respectively. **【Conclusions】** The experimental results show that the p-n structure formed by BiVO₄ and FeOOH not only significantly improves the charge transfer performance and light energy utilization, but also accelerates the glycerol oxidation reaction by promoting the migration of photogenerated holes to the surface of the catalysts under light condition through the formation of Fe²⁺ unsaturated sites induced by the p-n structure at the interface. This study not only provides an effective way for the high-value utilization of crude glycerol, but also offers a new strategy for the design and application of photoelectrocatalytic materials.

Keywords: BiVO₄; FeOOH; composite photoanodes; photoelectrocatalysis; glycerol oxidation; C3 product

生物柴油作为一种可再生能源,在能源结构转型和环境保护方面发挥着重要作用。随着生物柴油产量的增加,其生产过程中产生的粗甘油(GLY)也日益增多,如何高效转化这一副产品成为研究的热点。粗甘油的催化氧化是实现其高值化利用的有效途径之一,生产出的甘油醛(GLAD)和二羟基丙酮(DHA)等高附加值的C3产物,在医药、化妆品和食品工业中有广泛应用^[1,2]。

尽管已有多种催化剂被用于甘油的催化氧化,但大多数催化剂存在成本高、催化效率低或产物选择性不高等问题。此外,现有技术往往需要苛刻的反应条件,限制了其工业应用前景。因此,开发一种低成本、高效率且具有高选择性的催化剂对于粗甘油的商业化应用至关重要^[3]。

近期研究进展显示,电化学太阳能氢技术及其在生产有价值化学品方面的应用正受到关注。特别是光电催化(PEC)在将太阳能转换为化学能方面展现出潜力,尤其是在水裂解制氢方面。尽管PEC技术以其较低的成本和简易的设备配置受到重视,但其能量转换效率和产品经济价值仍面临挑战。为了解决这些问题,研究者提出将阴极的氢气生成与阳极的有价值化学品生产相结合,以期提升PEC系统的整体经济性^[4,5]。在光电催化剂的开发上,LANSARIN等人^[6]报道了TiO₂在甘油转化为二羟基丙酮(DHA)和甘油醛(GLAD)方面的应用,尽管产率仅为4%和10%。LOU等人^[7]通过制备Bi₂O₃/TiO₂光阳极,在光电催化系统中实现了1.04 mg·cm⁻²·h⁻¹的DHA产率,且选择性超过70%。SUN等人^[8]发现,将Au催化剂沉积于TiO₂上可进一步提升DHA的选择性至66%,而对GLAD的选择性约为30%。尽管Au和Pt等贵金属催化剂在DHA和GLAD的

选择性转化上表现出色,但其高昂的成本限制了它们在工业规模应用的潜力^[9,10]。鉴于现有光电催化剂在成本和效率方面的局限性,开发一种经济高效且具有高甘油转化效率的新型光阳极材料意义重大。

在众多的光阳极材料中,BiVO₄因其2.4 eV的直接带隙和对可见光(400~550 nm波长)的有效吸收而脱颖而出^[11]。尽管BiVO₄在光电催化领域显示出巨大潜力,但其在水氧化反应中的电荷复合问题和动力学缓慢限制了其整体性能^[12,13]。为了克服这些限制,利用粗甘油氧化反应替代传统的水氧化过程。这种方法不仅能够规避水氧化动力学缓慢的问题,还可能显著提高光电催化系统的整体效率^[14]。虽然BiVO₄光阳极在光电催化甘油转化方面展现出应用潜力,但其效率和对高附加值C3产物(如GLAD和DHA)的选择性尚有待提升。

为了进一步提升BiVO₄光阳极的光电催化性能,本研究在其表面原位生长FeOOH助催化剂。这一策略的实施基于对光电催化性能提升机制的深入理解。FeOOH作为一种n型半导体,与BiVO₄形成p-n异质结,有望有效抑制电荷复合现象,从而提高光阳极的光电催化效率。在催化活性方面,FeOOH含有不同价态的铁,有可能为甘油的吸附和氧化提供了丰富的活性位点。这种多价态活性中心的存在,有可能加速甘油的转化,提高产物的选择性。经济性方面,FeOOH作为一种成本较低且易于制备的材料,相较于贵金属催化剂,更具工业应用的潜力和成本效益。同时,FeOOH的环境友好性也满足了绿色化和可持续发展的要求。

综合考虑以上因素,本研究通过在BiVO₄表面原位生长FeOOH,成功制备了一种新型光阳极。研

究结果显示,该光阳极在 AM 1.5 G ($100 \text{ mW}/\text{cm}^{-2}$) 太阳光照射下,展现出了 $4.5 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ 的高光电流密度。在 0.1 mol/L Na_2SO_4 和甘油电解质 ($\text{pH}=8$) 中,优化后的 $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ 光阳极对高附加值 C3 产物 (GLAD 和 DHA) 的总选择性高达 85.3 %,比未改性的 BiVO_4 选择性高出近两倍,显著提升了产物的选择性和产率。这一成果不仅为粗甘油的高值化利用提供了新的思路,也为光电催化材料的开发和应用开辟了新的方向。

1 实验

1.1 试剂

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、KI、 HNO_3 (65%~68%)、对苯醌 (97%)、无水乙醇 (99%)、 Na_2SO_4 、甘油 (99%) 和叔丁醇全部购于上海麦克林生化有限公司。FTO 基板 (7Ω , 透光率 90%, 膜厚 350 nm, 来自日本板硝子有限公司)。

1.2 实验过程

BiVO_4 制备: 称取 1.46 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 4.98 g KI 溶于 75 mL 去离子水中,剧烈搅拌 1 h,得到的溶液记为 A。称取 0.747 g 对苯醌粉末溶于 30 mL 无水乙醇中,搅拌 30 min,溶液记为 B。将 A 与 B 溶液混合剧烈搅拌 1 h,得到电沉积溶液 C。使用电化学工作站,在 $-0.1 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下电沉积 300 s 得到 BiOI。称取 0.53 g $\text{VO}(\text{acac})_2$ 溶于 10 mL 的二甲基亚砜 (DMSO) 搅拌 10 min,得到的溶液记为 D,然后将 D 均匀滴附在 BiOI 上烘干,放入马弗炉中,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C ,保温 2 h,之后在空气中退火。清洗烘干,制备出纯 BiVO_4 。

$\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}-x$ 制备: 称取不同质量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 配置 Fe^{3+} 浓度分别为 5、10、20、30 mmol/L 的助催化剂生长溶液,将制备好的纯 BiVO_4 分别放置以上 4 个溶液中浸泡 30 min。之后利用配置好的 1 mol/L 的 NaOH 溶液将上述四个溶液 PH 调至 8,再继续浸泡 1 h,取出烘干,即可得到不同助催化剂生长浓度的 $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}-x$ ($x=5, 10, 20$ 和 30)。

1.3 测试与表征

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Tescan MIRA3LMH, 加速电压 10 kV) 对样品表面形貌进行了详细分析。进一步地,采用透射电子显微镜 (TEM, JEOL 2100F, 操作电压 200 kV) 结合能量色散 X 射线能谱仪 (EDX), 对样品的微观结构和元素分布进行了深入探究。样品表面的元素组成通过飞行时间二次离子质谱仪 (TOF-SIMS, TOF-

WERK C-TOF) 精确分析。同时, X 射线光电子能谱 (XPS, thermo Fisher Scientific Escalab 250) 被用来详细测定样品的表面元素组成及价态信息。晶体结构的鉴定是通过 X 射线衍射分析 (XRD, SmartLab-SE) 完成的。紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis, Shimadzu UV-2550) 测试使用 BaSO_4 作为内标, 以评估样品对光的吸收特性。此外, 甘油转化样品的定量分析是通过岛津高效液相色谱仪 (HPLC, Shimadzu LC-20A), 配备有 RID 和 UV 检测器进行的。最后, 所有电化学表征, 包括光电化学性能测试, 均利用瑞士万通电化学工作站 (Metrohm Autolab PG-STAT302N) 进行。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌分析

通过 SEM 分析了 BiVO_4 光阳极的表面形貌和微观结构。图 1(a) 显示了纯 BiVO_4 的 SEM 图像, 可以看出其表面具有光滑、致密且均匀分布的纳米蠕虫状结构, 这些结构的尺寸大致在 100~200 nm 之间。为了进一步提升光阳极的性能, 采用原位生长技术在 BiVO_4 表面引入了 FeOOH 助催化剂。如图 1(b)-(e) 所示, 即使经过 FeOOH 修饰, BiVO_4 的纳米蠕虫状基本结构依旧保持不变, 这一观察结果表明 FeOOH 的负载并未对 BiVO_4 的原始形貌造成显著影响。

随着 FeOOH 助催化剂生长浓度的逐步增加, SEM 图像显示 BiVO_4 表面开始出现粗糙化, 形成了纳米级的突触状结构。这种微观结构的变化也证实了 FeOOH 助催化剂已成功且均匀地组装在 BiVO_4 表面。

2.2 TEM 形貌分析

透射电子显微镜 (TEM) 图像进一步验证了 FeOOH 助催化剂在 BiVO_4 表面的有效生长。如图 2(a) 所示, 通过 TEM 观察到 BiVO_4 表面成功地附着了一层 2~8 nm 厚的非晶薄层, 该层由红色虚线标出, 推测为 FeOOH。这种非晶态层的引入并未对 BiVO_4 的晶体结构造成负面影响, 晶格条纹上观察到了清晰的 0.474 nm 的晶格间距, 这与单斜相 BiVO_4 的 (110) 晶面相匹配^[15]。这一观察结果表明, FeOOH 的修饰过程并未改变 BiVO_4 的晶体结构, 保持了其原有的晶体完整性。

进一步的能谱分析 (EDS) 结果如图 2(b) 所示, 其中检测到了 1.4% 的铁 (Fe) 元素含量。图 2(c) 中的能谱面扫描图谱显示了铋 (Bi)、钒 (V)、氧 (O) 以

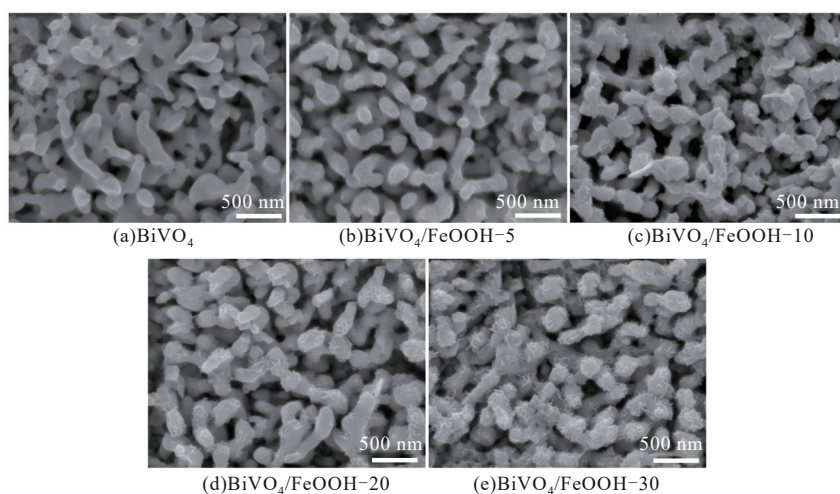


图1 (a)BiVO₄与(b-e)BiVO₄/FeOOH-*x*的SEM图,其中*x*=5、10、20和30

Fig.1 SEM images of (a) BiVO₄ and (b-e) BiVO₄/FeOOH-*x*, where *x* = 5, 10, 20, and 30

及铁(Fe)在整个光阳极上均匀分布,这一结果证实了FeOOH在BiVO₄表面成功且均匀地附着。

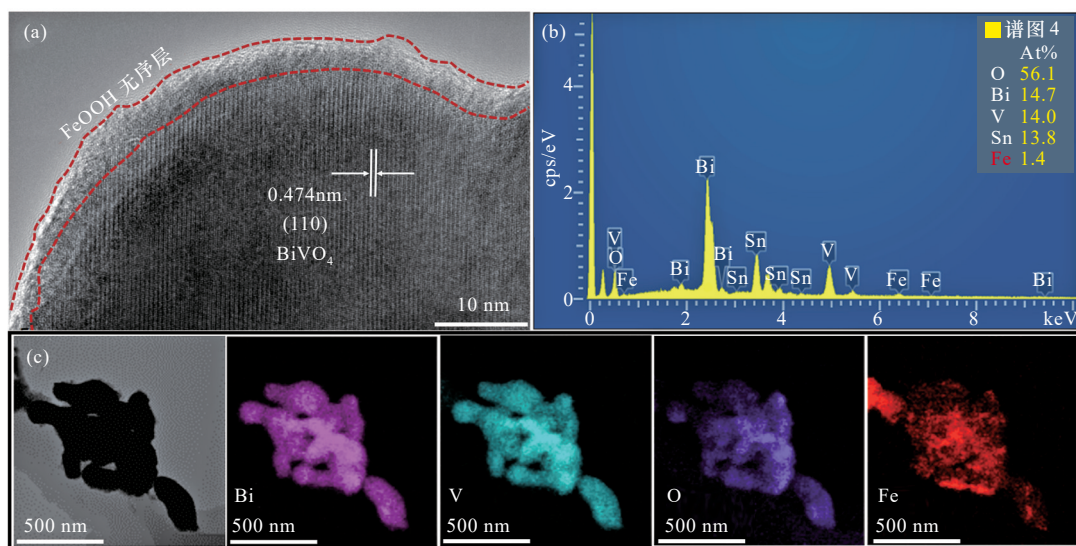


图2 BiVO₄/FeOOH的TEM图

Fig.2 TEM image and EDS mapping of BiVO₄/FeOOH

2.3 TOF-SIMS分析

为了深入探究BiVO₄/FeOOH样品的化学组成,我们采用了时间飞行次级离子质谱(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)技术。图3展示了TOF-SIMS分析的结果。为确保分析的精确性,选定了—个5 μm×5 μm的扫描区域,这一区域足以覆盖样品表面的代表性部分,便于详尽地分析材料中的元素构成。

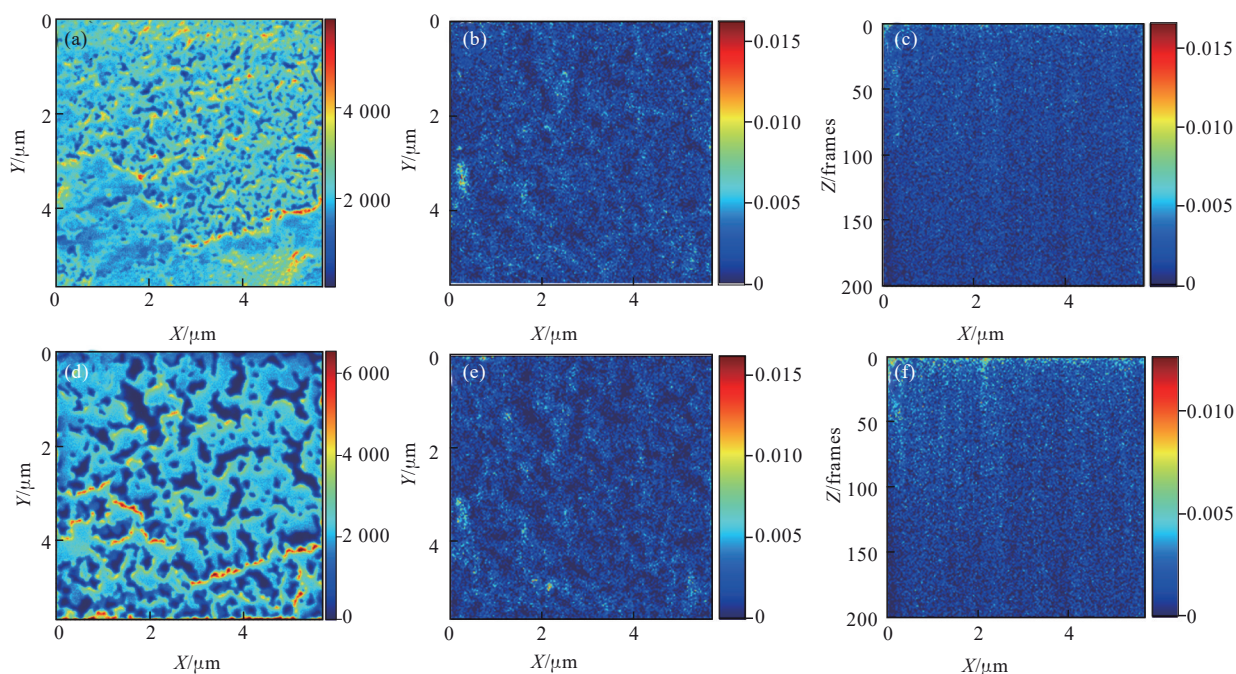
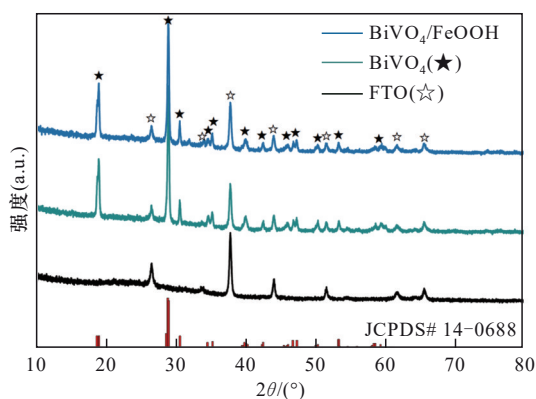
图3(a)和3(d)分别展示了离子束轰击初期和第100帧时的表面形貌。观察结果表明,随着离子束的持续作用,样品表层逐渐被剥离。进一步地,图3(b)和3(c)详细记录了氢(H)元素在样品表面的分布情况及其在材料中的深度分布,而图3(e)和3(f)则展示了铁(Fe)元素的分布和深度信息。这些

数据清晰地揭示了H和Fe元素在样品表面的分布,与TEM和SEM的观察结果相一致,共同证实了BiVO₄表面极薄非晶层的化学组成确实为FeOOH。

2.4 XRD晶体结构分析

图4展示的X射线衍射(XRD)图谱详细揭示了BiVO₄/FeOOH光阳极的晶体结构。该图谱中的特征峰值与BiVO₄的单斜结构相对应,具体来说,在18.9°、28.8°、30.5°、34.5°、35.2°和39.8°处的衍射峰精确匹配单斜白钨矿相BiVO₄的(011)、(121)、(004)、(200)、(002)和(211)晶面,其数据与JCPDS卡片#14-0688相一致^[16]。此外,位于26.6°、33.8°、37.8°、51.8°、61.7°和65.7°的衍射峰则为FTO玻璃衬底中的SnO₂^[17]。

值得注意的是,尽管SEM及TEM的结果均显

图3 BiVO₄/FeOOH的时间飞行次级离子质谱Fig.3 Time of flight secondary ion mass spectrometry images of BiVO₄/FeOOH图4 BiVO₄和BiVO₄/FeOOH的XRD图谱Fig.4 XRD patterns of BiVO₄ and BiVO₄/FeOOH

示,FeOOH助催化剂在BiVO₄表面实现了原位生长,但在XRD图谱中并未观察到其对应的特征衍射峰。这一结果可归因于FeOOH的无定形特性、其在BiVO₄上的超薄层厚度以及高度分散的分布,这些因素共同导致了FeOOH在XRD分析中的低信号强度。这一观察与TEM的分析结果相一致,进一步确认了FeOOH以非晶态形式均匀地分布在BiVO₄表面,且未对BiVO₄的晶体结构造成显著影响。

2.5 XPS表面元素分析

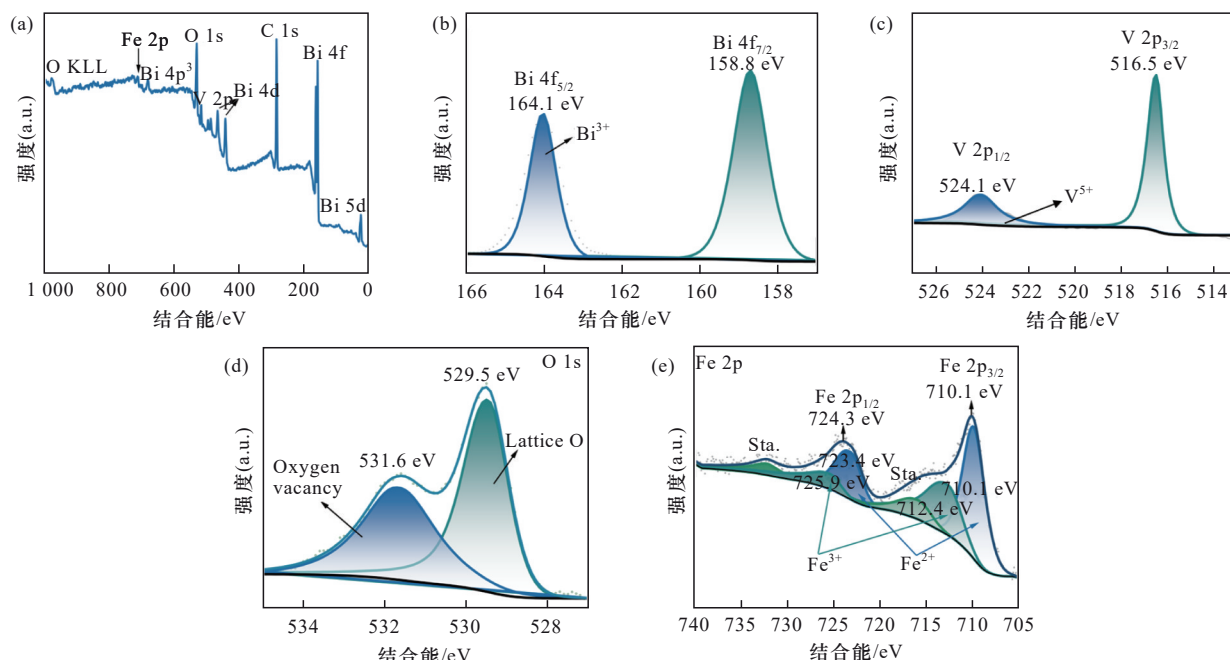
图5展示了BiVO₄/FeOOH光阳极的X射线光电子能谱(XPS)测试结果。全谱图5(a)清晰地展示了Fe 2p的特征峰,这进一步证实了FeOOH助催化剂已成功生长在BiVO₄表面。在图5(b)中,Bi 4f的峰位于158.8 eV和164.1 eV,分别对应Bi 4f_{7/2}和Bi 4f_{5/2},表明复合光阳极中铋(Bi)元素以+3价的形

式存在^[18]。图5(c)中的V 2p峰位于516.5 eV和524.1 eV,分别对应V 2p_{3/2}和V 2p_{1/2},这表明V元素以+5价的形式存在^[19]。

图5(d)中的O 1s高分辨XPS谱图显示出两个峰,分别位于529.5 eV和531.6 eV,这些峰分别归属于Fe-O和Fe-OH键^[20]。图5(e)中的Fe 2p高分辨XPS光谱及其分峰拟合显示,FeOOH助催化剂表面存在Fe²⁺(Fe 2p_{3/2}:710.1 eV和Fe 2p_{1/2}:723.4 eV)和Fe³⁺(Fe 2p_{3/2}:712.4 eV和Fe 2p_{1/2}:725.9 eV)两种价态^[21],表明FeOOH助催化剂的修饰在BiVO₄表面引入了多价态的Fe,这可能对光阳极的催化氧化性能产生积极影响。

2.6 光阳极光电催化性能分析

图6详细展示了对BiVO₄光阳极在经过FeOOH助催化剂修饰后的电流密度和单色光电转化效率(IPCE)的测试结果。修饰后的BiVO₄/FeOOH复合光阳极均展现出了光电流的显著增强以及光电转换效率的提升,如图6(a)所示。在这一系列复合光阳极中,BiVO₄/FeOOH-10表现尤为突出,展示了最佳性能。具体来说,在1.23 V的偏压条件下,BiVO₄/FeOOH-10的光电流密度达到了4.3 mA/cm²,相较于未修饰的纯BiVO₄的1.5 mA/cm²,提高了约2.87倍。此外,如图6(b)所示,在420 nm的光照下,BiVO₄/FeOOH-10的IPCE值达到了55.1%,相比纯BiVO₄的18%,增加了3.05倍。这些结果证实了FeOOH作为一种有效的助催化剂能够

图5 BiVO₄/FeOOH的(a)全谱图,(b)Bi 4f,(c)V 2p,(d)O 1s,(e)Fe 2p的高分辨XPS光谱Fig.5 XPS spectra of BiVO₄/FeOOH for (a) survey spectrum, (b) Bi 4f, (c) V 2p, (d) O 1s, (e) Fe 2p

提高入射光的利用率,从而极大地提高了BiVO₄的

催化性能。

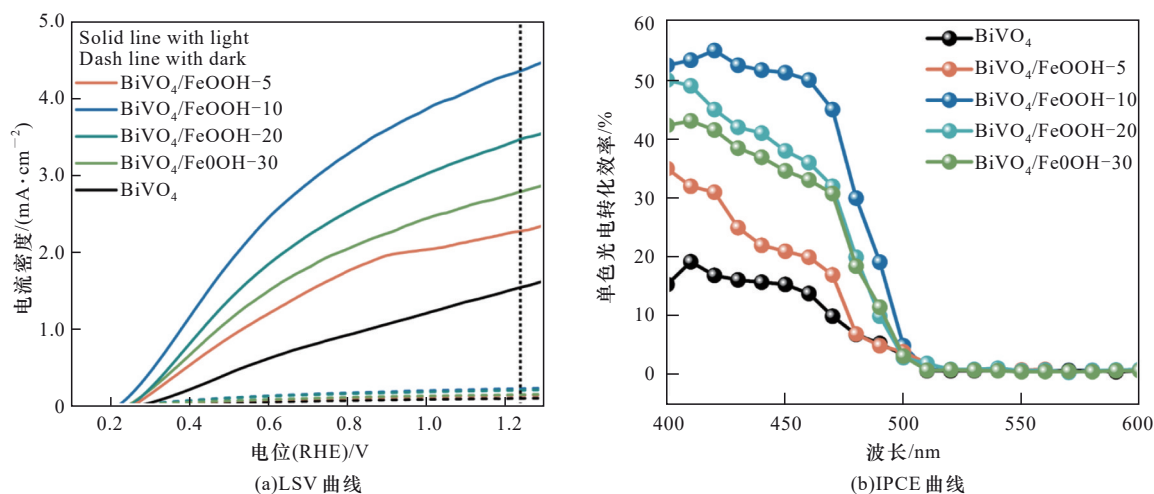


图6 测试结果

Fig.6 (a)LSV and (b)IPCE curves of samples

2.7 光阳极甘油转化性能分析

图7提供了对BiVO₄在改性前后催化氧化甘油产物的详尽测试结果。首先评估纯BiVO₄以及不同FeOOH负载量的BiVO₄复合光阳极在甘油催化氧化反应中的性能。如图7所示,所有经FeOOH修饰的BiVO₄样品相较于纯BiVO₄均展现出了增强的甘油氧化性能,这与其提升的光电性能是一致的。在这些样品中,BiVO₄/FeOOH-10表现出了最优的甘油转化效率,其中甘油醛(GLAD)的产率达到1.73 mmol/L,二羟基丙酮(DHA)的产率为0.59 mmol/L,分别是纯BiVO₄的11.5倍和7.4倍,两者

的选择性总和高达85.3%(见图7(a)和7(b))。

进一步选择了性能最佳的BiVO₄/FeOOH-10光阳极,在不同的电压条件下进行了甘油转化效率的测试。图7(c)和7(d)展示了测试结果,从中可以看出,随着施加电压的增加,甘油的转化率有所提升。然而,与此同时,C3产物的选择性却有所下降。这一现象可能归因于过高的电位导致C3产物进一步氧化^[22]。因此,选择适当的氧化电位对于优化高附加值C3产物的产率和选择性至关重要。

2.8 光阳极结构分析

为了深入理解FeOOH修饰对BiVO₄性能提升

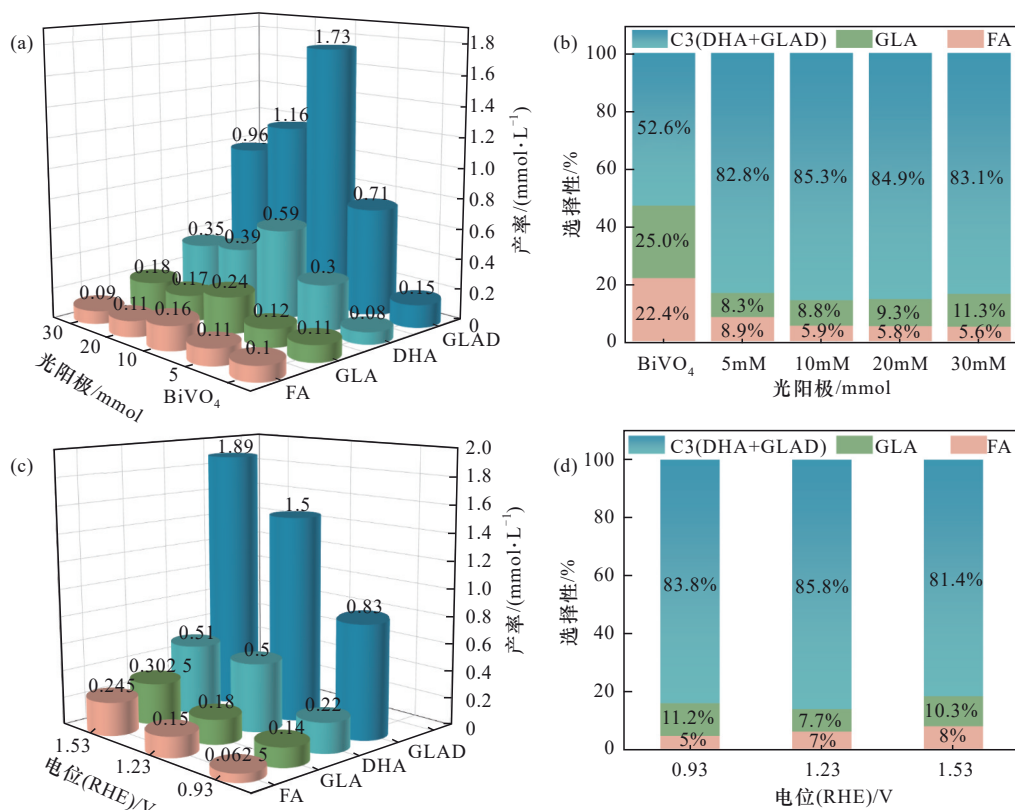


图7 光阳极在1h内(a)产物产率,(b)产物选择性;最优光阳极在不同电位下(c)产物产率,(d)产物选择性

Fig.7 (a) Product yield and (b) selectivity of photoanode in 1 h; (c) Product yield and (d) selectivity of optimal photoanode at different potentials

的作用机制,开展了一系列结构和电化学特性测试。图8(a)和8(b)展示了通过电化学工作站测得的BiVO₄和FeOOH的平带电位,分别为0.37 eV和-0.31 eV。这些数据结合曲线斜率分析揭示了BiVO₄为n型半导体,而FeOOH为p型半导体的特性。进一步地,如图8(c)所示,FeOOH改性后的BiVO₄在可见光区域展现出了扩展的光吸收范围,吸收边从506 nm红移至519 nm,对应的带隙能降至2.36 eV(见图8(c)插图)。这一变化表明FeOOH作为一种有效的光敏化剂,成功增强了材料对可见光的吸收能力。此外,纯FeOOH的紫外-可见吸收光谱分析也支持了这一点,其吸收边位于565 nm,带隙能为2.27 eV。

在FeOOH与BiVO₄之间,由于两种材料的能带结构差异,自然形成了p-n结。具体来说,FeOOH作为一种p型半导体,与n型的BiVO₄结合时,其界面处的电子从FeOOH向BiVO₄迁移,形成了内建电场。这一内建电场促进了光激发载流子的有效分离,其中电子被推向BiVO₄的导带,而空穴则被留在FeOOH的价带中。这种载流子的分离和迁移机制,显著提升了光阳极的光电化学性能^[23]。如图8(d)所示的示意图清晰地展示了FeOOH与

BiVO₄之间形成的p-n结。这种p-n结的形成不仅增强了电荷分离效率,还促进了光生空穴从BiVO₄基底向FeOOH表面的快速转运。这些光生空穴具有较高的氧化能力,能够在FeOOH表面直接参与甘油的氧化反应,从而有效地催化甘油转化为高附加值的C3产物^[24]。

2.9 光阳极甘油转化性能提高原因分析

为了深入理解复合光阳极中异质结界面对甘油氧化反应的催化作用,进行了X射线光电子能谱(XPS)分析。XPS测试结果如图9(a)和9(b)所示,复合光阳极BiVO₄/FeOOH的Bi 4f峰位相较于纯BiVO₄向更高的结合能方向偏移,具体来说,Bi 4f_{5/2}和Bi 4f_{7/2}分别偏移了0.2 eV和0.3 eV。这种偏移表明,在复合光阳极中,Bi元素的电子云密度有所降低。与此同时,与纯FeOOH相比,复合光阳极中的Fe 2p峰向较低的结合能方向偏移,Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}的偏移分别为0.7 eV和0.8 eV,表明Fe元素的电子云密度相对增加。这些峰位的变化揭示了Bi和Fe元素在异质结界面上强烈的相互电子作用,其中Bi元素倾向于向Fe元素传递电子,这可能是复合光阳极催化性能提升的关键因素。

进一步地,对不同FeOOH负载量的复合光阳

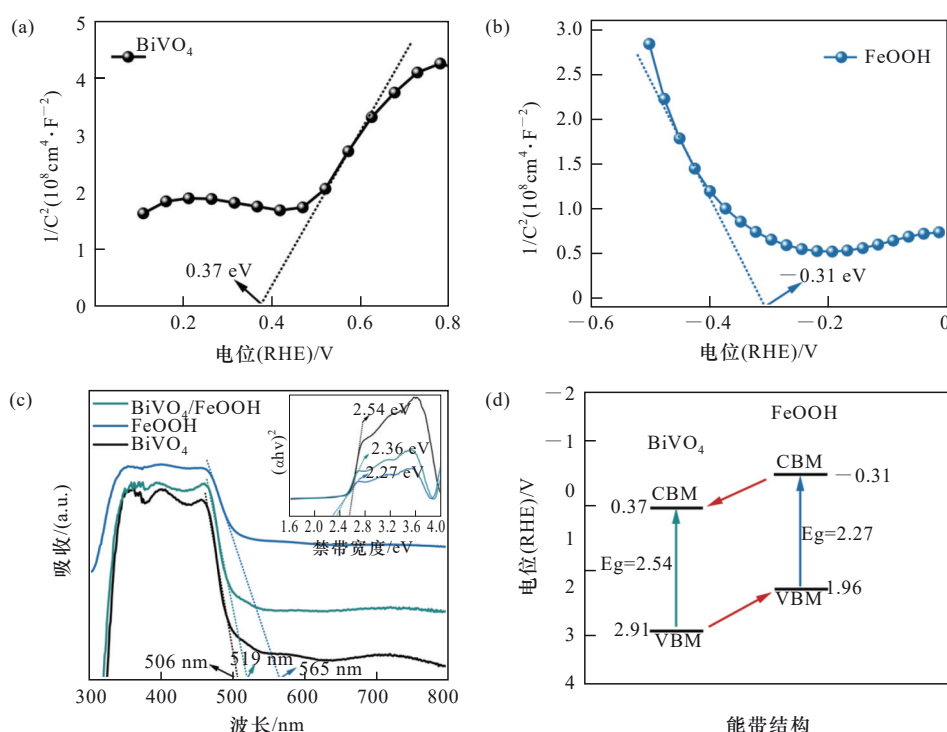


图8 (a)BiVO₄平带电位,(b)FeOOH平带电位,(c)BiVO₄、FeOOH和BiVO₄/FeOOH的带隙值,(d)BiVO₄和FeOOH复合后带隙示意图
Fig.8 (a) BiVO₄ flat band potential, (b) FeOOH flat band potential, (c) band gap values of BiVO₄, FeOOH, and BiVO₄/FeOOH, and (d) schematic diagram of band gap of BiVO₄ and FeOOH composite

极进行了甘油氧化实验,并分析了其表面元素状态,目的是探索表面元素组成与催化性能之间的相关性。如图9(c)所示,随着FeOOH负载量的增加,复合光阳极表面Fe²⁺与Fe³⁺的比例(Fe²⁺/Fe³⁺)呈现出先增加后减少的趋势,其中BiVO₄/FeOOH-10样品的Fe²⁺/Fe³⁺比值最大,为1.69,这与之前观察到的光电化学性能(PEC)结果相一致。此外,如图9(d)所示,随着Fe²⁺/Fe³⁺比例的提高,甘油的氧化性能得到了增强,这表明复合光阳极表面的不饱和Fe²⁺位点对甘油的转化起到了促进作用。

2.10 光阳极甘油转化机理分析

根据前述结果,图10阐释了FeOOH非晶薄层修饰BiVO₄光阳极并促进甘油氧化的可能机制。在FeOOH修饰过程中,非晶态FeOOH层与BiVO₄表面紧密接触,形成了有利的异质结界面。这一结构促进了光生电荷的有效分离和传输:光激发产生的空穴在内建电场的驱动下,能够迅速从BiVO₄导带迁移至FeOOH表面。FeOOH层中的Fe位点因其未饱和配位特性,对甘油分子展现出较强的吸附能力^[25],这有利于甘油分子在催化剂表面的富集和活化。光生空穴在FeOOH表面与甘油分子反应,将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,随后Fe³⁺通过接受甘油分子中的电子还原为Fe²⁺,同时生成甘油氧化产物,如甘油醛(GLAD)和二羟基丙酮(DHA)。这些产物随后

从光阳极表面解析进入溶液中,从而提高了产物的选择性。因此,FeOOH非晶薄层不仅作为空穴的快速传输通道,提高了甘油的氧化速率,而且还增强了催化剂表面对甘油的吸附能力,促进了高附加值C3产物的选择性转化。

3 结论

本文通过原位生长方法在BiVO₄表面成功修饰了非晶态FeOOH助催化剂,制备了一种新型复合光阳极材料。本文系统地研究了该复合光阳极在光电催化甘油氧化反应中的性能,包括光电流密度、光电转化效率以及C3产物的选择性和产率。通过结构表征和光电化学测试,深入探讨了FeOOH助催化剂对BiVO₄光阳极性能提升的作用机制。主要结论如下:

1)成功开发了一种BiVO₄/FeOOH复合光阳极,该光阳极在光电催化甘油氧化制备高附加值C3产物方面展现出了卓越的性能。FeOOH助催化剂的引入显著提高了光电流密度和光电转化效率,证实了其在提升光阳极性能方面的重要作用。

2)FeOOH修饰的BiVO₄光阳极在甘油氧化反应中实现了高选择性和高产率的C3产物(GLAD和DHA)。通过优化FeOOH的负载量,本研究实现了85.3%的C3产物选择性,以及1.73 mmol/L的

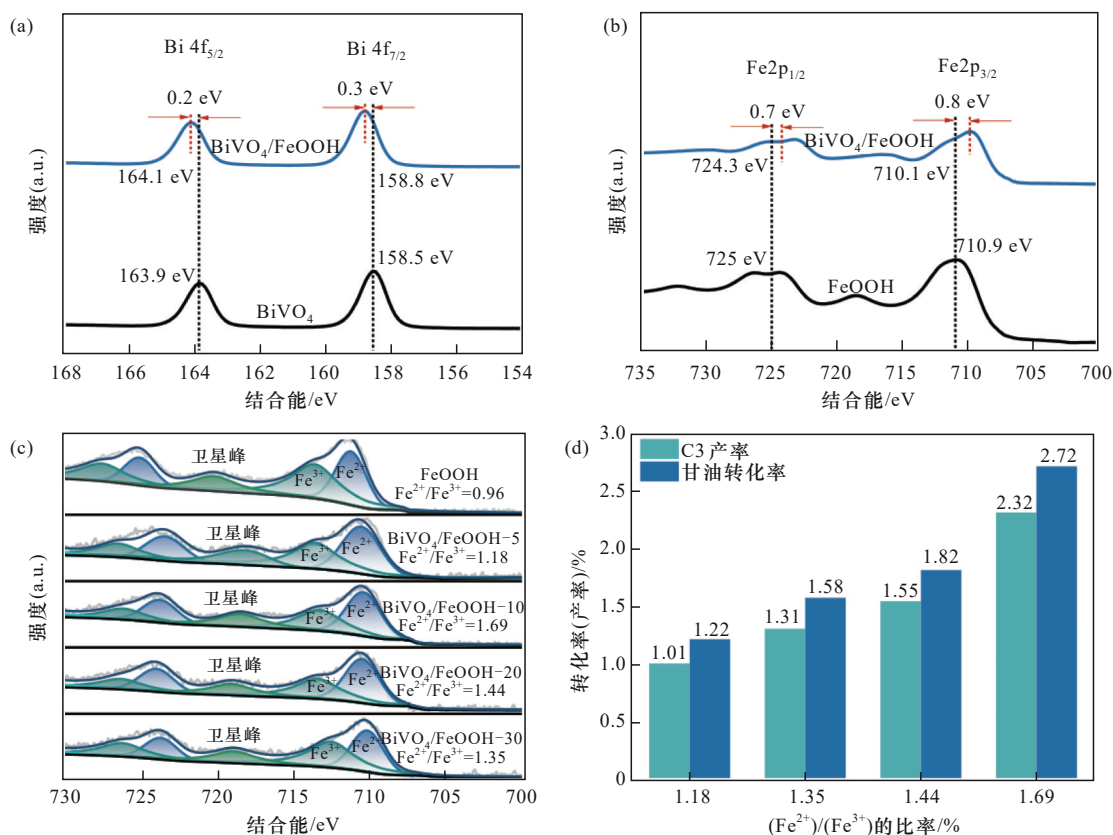


图9 BiVO₄、BiVO₄/FeOOH 的(a)Bi 4f, (b)Fe 2p 的 XPS 谱, (c)BiVO₄/FeOOH-*x* 的 Fe²⁺/Fe³⁺, (d)Fe²⁺/Fe³⁺ 与甘油转化率、C₃ 产率
Fig.9 XPS spectra of BiVO₄, BiVO₄/FeOOH for (a) Bi 4f, (b) Fe 2p, and (c) Fe²⁺/Fe³⁺ of BiVO₄/FeOOH-*x*; (d) Fe²⁺/Fe³⁺ and glycerol conversion rates, C₃ yields

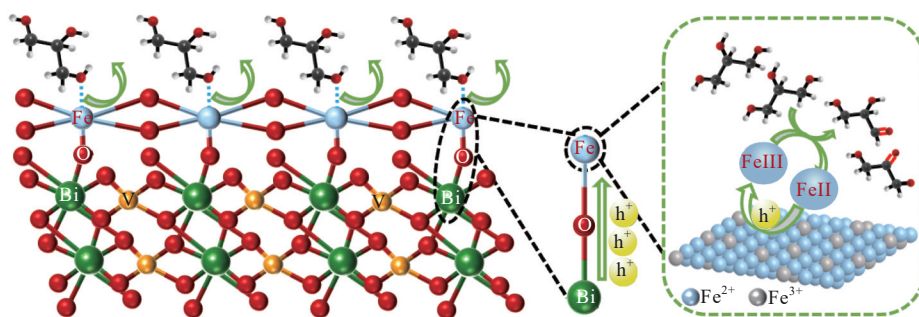


图10 BiVO₄/FeOOH 催化氧化甘油机理图

Fig.10 BiVO₄/FeOOH catalyzed oxidation mechanism of glycerol

GLAD 产率和 0.59 mmol/L 的 DHA 产率, 这些结果凸显了复合光阳极在高附加值化学品合成中的潜力。

3) 深入的结构表征和光电化学测试证实了 FeOOH 在 BiVO₄ 表面的均匀分散和非晶态特性, 以及其对提高光阳极电荷分离和传输效率的积极

作用。特别是 FeOOH 引入形成的 p-n 异质结有效促进了光生空穴的迁移, 加速了甘油氧化反应, 从而提高了产物的选择性。这些发现为设计和优化用于有机化合物转化的高效光电催化材料提供了重要的理论基础和实验依据。

参考文献:

- [1] NANDA M R, ZHANG Y S, YUAN Z S, et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 56: 1022-1031.
- [2] DHABHAI R, KORANIAN P, HUANG Q, et al. Purification of glycerol and its conversion to value-added chemicals: A review [J]. Separation Science and Technology, 2023, 58(7): 1383-402.
- [3] 郭娇娇, 徐向亚, 刘东兵, 等. 电、光和光电催化甘油选择性氧化合成二羟丙酮的研究进展 [J]. 工业催化, 2023, 31(1): 8-14.

- WU J J, XU X Y, LIU D B, et al. Recent advances on selective electro-, photo-, and photoelectrocatalytic glycerol oxidation to dihydroxyacetone[J]. *Industrial Catalysis*, 2023, 31(1): 8-14.
- [4] LIU T K, JANG G Y, KIM S, et al. Organic upgrading through photoelectrochemical reactions: Toward higher profits [J]. *Small Methods*, 2024, 8(2): 202300315.
- [5] TANG D B, LIU J G, ZHANG X H, et al. Sacrifice and valorization of biomass to realize energy exploitation and transformation in a photoelectrochemical way [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(20): 7843-7862.
- [6] HERMES N A, CORSETTI A, LANSARIN M A. Comparative study on the photocatalytic oxidation of glycerol using ZnO and TiO₂ [J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(1): 143-145.
- [7] LUO L, CHEN W S, XU S M, et al. Selective photoelectrocatalytic glycerol oxidation to dihydroxyacetone via enhanced middle hydroxyl adsorption over a Bi₂O₃-incorporated catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(17): 7720-7730.
- [8] SUN R Y, TANG W W, LI B. Gold-TiO₂@gallic acid nanospheres for enhanced surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry imaging [J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101336.
- [9] YANG C J, ZHANG F, LEI N, et al. Understanding the promotional effect of Au on Pt/WO₃ in hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1366-1372.
- [10] WALGODE P M, FARIA R P V, RODRIGUES A E. A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: a sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2021, 63(3): 422-511.
- [11] GUAN B, CHEN J Y, LI Z K, et al. Review on synthesis, modification, morphology, and combination of BiVO₄-based catalysts for photochemistry: Status, advances, and perspectives [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 38(2): 806-853.
- [12] HOODA A, RAWAT P, VAYA D. Insight into the synthesis and photocatalytic applications of bismuth vanadate-based nanocomposites [J]. *Current Nanoscience*, 2023, 19(5): 697-714.
- [13] LI C, FAN W J, CHEN S S, et al. Effective charge carrier utilization of BiVO₄ for solar overall water splitting [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2022, 28(62): 202201812.
- [14] KUMAR M, MEENA B, YU A M, et al. Advancements in catalysts for glycerol oxidation via photo-/electrocatalysis: a comprehensive review of recent developments [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(21): 8411-8443.
- [15] HUANG S, LIU J J, KONG L X, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of Er, Mn co-doped monoclinic BiVO₄ for efficient organic pollutant degradation [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2024: d3re00620d.
- [16] MALATHI A, MADHAVAN J, ASHOKKUMAR M, et al. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2018, 555: 47-74.
- [17] DOS SANTOS W S, ALMEIDA L D, AFONSO A S, et al. Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like BiVO₄/β-Bi₂V₂O₁₁ photoanodes fabricated by spray pyrolysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 182: 247-256.
- [18] NGUYEN T D, BUI Q T P, LE T B, et al. Co²⁺ substituted for Bi³⁺ in BiVO₄ and its enhanced photocatalytic activity under visible LED light irradiation [J]. *RSC Advances*, 2019, 41(9): 23526-23534.
- [19] HUICHAO, HE, SEAN, et al. Synthesis of BiVO₄ nanoflake array films for photoelectrochemical water oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry, A Materials for energy and sustainability*, 2014, 2(24): 9371-9379.
- [20] CAO HONGYUN, WANG TAOTAO, LI, JIAXING, et al. A molecular cobaloxime cocatalyst and ultrathin FeOOH nanolayers co-modified BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 6(69): 497-505.
- [21] BAGUS P S, NELIN C J, BRUNDLE C R, et al. Combined multiplet theory and experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe₂O₃ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(9): 0039765.
- [22] SCHICHTL Z G, CONLIN S K, MEHRABI H, et al. Characterizing sustained solar-to-hydrogen electrocatalysis at low cell potentials enabled by crude glycerol oxidation [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 3863-3875.
- [23] BASKYS A. The alternative derivation procedure of equations of the law of the junction for the study of the p-n junction theory [J]. *International Journal of Electrical Engineering Education*, 2020: 0020720920978130.
- [24] TANG R, WANG L Z, ZHANG Z Y, et al. Fabrication of MOFs' derivatives assisted perovskite nanocrystal on TiO₂ photoanode for photoelectrochemical glycerol oxidation with simultaneous hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 296: 120382.
- [25] XU Y, LI F W, XU A N, et al. Low coordination number copper catalysts for electrochemical CO₂ methanation in a membrane electrode assembly [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): s41467-021-23065-4.