



以水稻秸秆为模板和硅源制备 Si-BiVO₄ 的机制及其光催化性能

王 敏¹, 牛 超¹, 黄佳丽², 车寅生¹, 郑浩岩¹, 杨长秀¹

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110165;

2. 康平县环境保护局, 康平 110500)

摘 要: 以水稻秸秆为模板和硅源, 采用溶胶-凝胶法制备 xRS-Si-BiVO₄ 光催化材料。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积(BET)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis)等手段对样品进行表征分析。在可见光照射下, 通过光催化降解甲基橙溶液评价 xRS-Si-BiVO₄ 的光催化活性。结果表明: 以水稻秸秆为模板制备的样品具有水稻秸秆相同的微观形貌, 均为单斜型, 晶体粒径比未有模板时的粒径减小, 比表面积增大; 水稻秸秆中含有的 Si⁴⁺ 离子掺杂进入 BiVO₄ 晶体, 取代部分 V⁵⁺ 离子, 以 O—Si—O—V—O 键存在, 晶体内 V⁴⁺ 离子和氧空位增加, 带隙减小。在可见光下光照 50 min 后, 6RS-Si-BiVO₄ 样品对甲基橙的脱色率达 93%, 较未以秸秆为模板制备的纯 BiVO₄ 样品有明显提高。

关键词: 水稻秸秆; 模板; 溶胶-凝胶法; BiVO₄; 甲基橙

中图分类号: O643

文献标志码: A

Mechanism of Si-BiVO₄ synthesized with rice stem as template and silicon source and its photocatalytic property

WANG Min¹, NIU Chao¹, HUANG Jia-li², CHE Ying-sheng¹, ZHENG Hao-yan¹, YANG Chang-xiu¹

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110165, China;

2. Kangping Environmental Protection Bureau, Kangping 110500, China)

Abstract: xRS-Si-BiVO₄ photocatalysts were synthesized by sol-gel method using rice stem as template and silicon source. The prepared samples were characterized by XRD, XPS, SEM, BET, FT-IR and UV-vis DRS analyses, and the photocatalytic activities were investigated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) under visible light irradiation. The results show that the samples prepared with rice stem as template have the same morphology of rice stem. The crystal sizes of all xRS-Si-BiVO₄ samples are smaller than those of pure BiVO₄ prepared without rice stem, but the phase of all samples is still monoclinic phase. Si⁴⁺ ions from the rice stem are doped into the BiVO₄ lattice and replace some of V⁵⁺ ions to form O—Si—O—V—O bond, which leads to more V⁴⁺ ions and oxygen vacancies in RS-BiVO₄ lattice, and narrower band-gap. The degradation rate of MO under visible light irradiation for 50 min is 93% for 6RS-Si-BiVO₄, which is much higher than that of pure BiVO₄.

Key words: rice stem; template; sol-gel method; BiVO₄; methyl orange

随着环境问题和能源问题的日益突出, 半导体光催化技术凭借其节能、高效、安全等特性在众多有机

污染物治理技术中脱颖而出^[1]。其中, 以 TiO₂ 为代表的半导体光催化材料受到了广泛的研究和关注, 并逐

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21207093); 中华环境保护基金会格平绿色助学行动-辽宁环境科研教育“123 工程”资助项目(CEPF2012-123-2-2); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2014023)

收稿日期: 2014-05-07; 修订日期: 2014-11-05

通信作者: 王 敏, 副教授, 博士; 电话: 13352451281; E-mail: minwang62@msn.com

步成熟运用到了实际有机污染治理中。但其带隙较宽($E_g = 3.2 \text{ eV}$)只能被紫外光激发, 且其光生电子和空穴容易复合, 导致太阳光的利用率和量子转换效率较低, 极大地限制了其在环境净化方面的实际应用^[2]。

近年来, 研究较多的 BiVO₄ 作为一种能被可见光激发的新型光催化材料, 具有无毒、稳定性好等优点, 在光催化降解有机污染物方面具有广阔的应用前景^[3-5]。BiVO₄ 具有 3 种结构: 单斜白钨矿、四方锆石和四方白钨矿, 但仅单斜白钨矿型具有可见光催化活性。目前, 研究报道的 BiVO₄ 制备方法主要有: 固相法、水热法和沉淀法等, 但通过这些方法制备的 BiVO₄ 对有机污染物的吸附性能较弱, 且光生载流子容易在催化剂体内复合, 致使 BiVO₄ 的可见光活性不高^[6-7]。为了提高其活性, 常通过形貌调控、金属和非金属掺杂等来提高其活性^[8-10]。YU 和 KUDO^[8]以 CTAB 为模板剂经过水热反应合成出 BiVO₄ 纳米纤维; ZHANG 等^[9]以 SDBS 为模板剂, 水热合成单斜白钨矿相 BiVO₄ 的二维纳米片, 尺寸为 20~50 nm, 对罗丹明 B 有较好的降解效果。蒋海燕等^[10]采用醇-水热法制备了多种形貌的单斜 BiVO₄, 在醇-水热温度为 180 °C, pH 值为 2, 7 或 10 时, 可分别制得多孔球形、花状和片状 BiVO₄, BiVO₄ 样品形貌的不同导致它们的比表面积、表面氧空位密度和(040)晶面暴露率不同, 研究表明: BiVO₄ 样品对甲基橙的光催化降解反应活性存在形貌效应, 其中棒状形貌有利于提高 BiVO₄ 的光催化性能。

有研究表明: 利用生物模板法对光催化剂进行形貌调控, 可以有效提高催化剂的光催化活性。如缪应纯等^[11]以稻壳为模板和硅源制备 Co-TiO₂-SiO₂ 介孔材料, 研究了 Co-TiO₂-SiO₂ 在太阳光下对罗丹明 B 和龙胆紫染料的光催化活性, 探讨了相同条件下 SiO₂、Co-SiO₂、TiO₂-SiO₂ 的催化活性, 研究结果表明: Co-TiO₂-SiO₂ 在太阳光下对罗丹明 B 和龙胆紫的催化活性明显高于 SiO₂、Co-SiO₂、TiO₂-SiO₂, 降解率分别为 70%和 58%。秦云和姚文华^[12]制备了以滇蔗茅为生物模板剂合成 Co 掺杂的介孔 SiO₂ 材料, 研究结果表明: 该材料为介孔材料且氧化钴高分散于介孔材料的表面, 催化剂能高效催化环己烷转化为环己酮。赵晓兵等^[13]以月季花瓣为模板, 经钛盐溶液浸渍后煅烧, 合成了新型 TiO₂ 分层介孔纳米片, 其在阳光下表现出较强的光催化活性, 在 90 min 内对亚甲基蓝的降解率可达 98%, 远高于 TiO₂ 纳米粉的。

目前尚未见以水稻秸秆为模板制备 BiVO₄ 的相关文献报道, 因此, 本文作者拟以水稻秸秆为模板, 一方面对 BiVO₄ 进行形貌调控, 另一方面利用水稻秸秆

中的 Si 掺杂改性 BiVO₄, 以进一步提高其光催化活性。同时采用 XRD、XPS、FT-IR、SEM、BET 及 UV-Vis 等技术对制备的样品进行表征, 系统研究水稻秸秆对 BiVO₄ 微观结构及光催化活性的影响。

1 实验

1.1 实验试剂

实验试剂为甲基橙(C₁₄H₁₄N₃O₃SNa)、偏钒酸铵(NH₄VO₃)、五水硝酸铁(Bi(VO₃)₃·5H₂O)、一水柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、氨水(NH₃·H₂O)、稀盐酸(HCl)和过氧化氢(H₂O₂), 均为国产分析纯。

1.2 S 掺杂 FeVO₄ 光催化剂的制备

利用溶胶-凝胶法, 以水稻秸秆为模板, 将柠檬酸(99.5%)作为螯合剂, Bi(NO₃)₃·5H₂O(97%), NH₄VO₃ (98.5%)作为源物质。将 0.01 mol Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于浓度 10%的 50 mL 稀硝酸溶液, 然后加入 0.02 mol C₆H₈O₇·H₂O 和 50 mL 乙醇制备得到 A 液。将 0.01 mol NH₄VO₃ 溶于 50 mL 80 °C 的蒸馏水, 然后加入 0.02 mol C₆H₈O₇·H₂O 得到黑色的 B 液, 将 A 液倒入 B 液中, 使其充分反应混合, 用 1:1 氨水体积比调节反应体系 pH 值至 6.5~7, 在 80 °C 恒温下持续搅拌, 缓慢蒸发, 最后得到深蓝色钒酸铋前驱体溶液。将水稻秸秆剥除叶片后, 切成长度为 5 cm 左右, 并在 10%的稀盐酸中浸泡 48 h, 再经蒸馏水反复洗涤直至氯离子洗净, 然后经 80 °C 干燥 24 h。取一定量(实验分别为 5、6 和 7 g)处理好的水稻秸秆浸入到前驱体溶液中在 80 °C 恒温下蒸煮, 直到水稻秸秆将所有前驱体溶液吸收后取出, 并将其放置于滤纸上以吸附多余溶液, 然后在空气中干燥, 再放入烘箱中在 80 °C 下进行烘干, 然后在马弗炉中空气气氛、在一定温度下(分别为 500、550 和 600 °C)煅烧 4 h 得到复制水稻秸秆形貌的 Si-BiVO₄ 光催化材料, 样品根据秸秆使用量分别记为: 5RS-Si-BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄、7RS-Si-BiVO₄; 根据煅烧温度分别记为: 6RS-Si-BiVO₄-500、6RS-Si-BiVO₄-550、6RS-Si-BiVO₄-600。此外, 为了进行对比, 在相同条件下制备了不以水稻秸秆为模板的纯 BiVO₄。

1.3 样品的表征

采用日本理学 D/max-RB 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定衍射强度(Cu K α , $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 扫描范围为 10°~80°); 采用日本 Hitach S-3400N 扫描电子显微镜观察催化剂的微观形貌和粒子大小; 采用美国

Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面元素的化合价进行分析, 以本体的污染碳 C1s 结合能(284.6 eV)为标准, 对样品进行核电校正, 从而确定元素的结合能; 采用北京第二光学仪器厂的 WQF-410 型傅立叶变换红外光谱仪, 在室温下测试催化剂的 FT-IR 谱, 并分析其化学键组成; 采用北京金埃谱公司生产的 F-Sorb3400 比表面积及孔径分析测试仪进行测定和分析; 采用日本 Hitach 1800 紫外-可见吸收光谱仪分析紫外可见漫反射(DRS)(积分球, BaSO₄ 为背底, 扫描速度为 200 nm/min)。

1.4 光催化活性测试

在 250 mL 烧杯中加入 50 mL 甲基橙溶液(浓度为 15 mg/L)和 0.01 g 催化剂样品。先避光磁力搅拌 30 min, 以建立吸附-脱附平衡及暗态反应平衡。采用 250 W 卤钨灯为可见光光源, 灯距 14 cm, 且在光源下放置一片滤光光阑, 仅使 $\lambda > 400$ nm 的可见光通过, 以保证光催化反应是在可见光下进行。在实验过程中不断磁力搅拌, 使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态, 每隔 10 min 取样一次, 静置片刻, 取其上层清液用 d 45 μ m 滤膜过滤后在紫外-可见分光光度仪上测其吸光度($\lambda_{\max}=452$ nm), 根据吸光度计算甲基橙的脱色率 D 。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 所示为纯水稻秸秆、纯 BiVO₄ 以及不同秸秆使用量时制备 RS-Si-BiVO₄ 的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 纯水稻秆煅烧的产物在 25°附近有一宽化峰, 该峰为 SiO₂ 的特征峰, 但其结晶程度不高。当以水稻秆为模板时, 制备的样品均为单斜型, 经检索与标准单斜晶型 BiVO₄(卡片号为 JCPDS No.83-1699)一致, 且未出现因以水稻秸秆为模板而出现的 SiO₂ 相, 可能是因为量少未被检测出, 也有可能水稻秆中的 Si 在样品煅烧中, 进入 BiVO₄ 晶格中分布均匀^[14]。根据 Scherrer 公式, 以 (121) 晶面计算 BiVO₄、5RS-Si-BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄ 和 7RS-Si-BiVO₄ 的晶体粒径分别为 49.52、23.96、23.75 和 25.06 nm, 以水稻秸秆为模板制备的样品晶粒粒径均比纯 BiVO₄ 的晶粒粒径小, 但当秸秆使用量为 7 g 时, 样品的晶粒尺寸较秸秆使用量为 5 g 和 6 g 时大, 分析可能是由于当水稻秆用量多时, 更多的 Si 进入 BiVO₄ 晶格中, 使得晶胞体积增大所致。

为了考察煅烧温度对光催化剂物相结构的影响, 对 6RS-BiVO₄ 样品在 500、550 和 600 °C 下煅烧, 样品的 XRD 谱如图 2 所示。可以看出在 3 个煅烧温度下, 样品均结晶较好, 均为单斜晶型 BiVO₄(与卡片号为 JCPDS No.83-1699 一致)。根据 Scherrer 公式, 以 (121) 晶面计算晶体粒径分别为 23.08、23.75 和 24.94 nm, 表明随着温度升高样品晶体粒径逐渐增大。

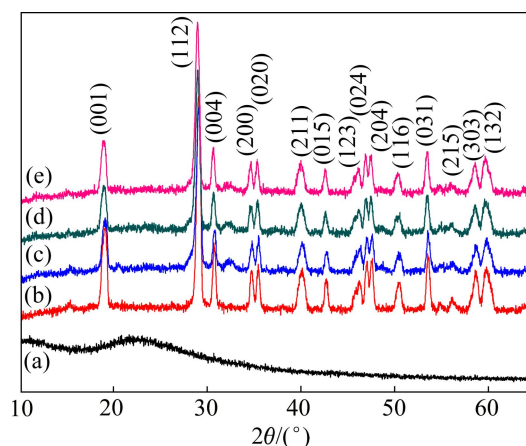


图 1 水稻秸秆和 BiVO₄ 产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of rice stem and BiVO₄ products: (a) Rice stem; (b) Pure BiVO₄; (c) 5RS-Si-BiVO₄; (d) 6RS-Si-BiVO₄; (e) 7RS-Si-BiVO₄

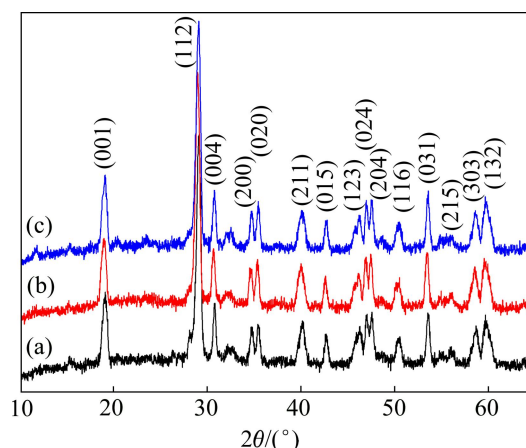


图 2 6RS-BiVO₄ 在不同煅烧温度的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of 6RS-BiVO₄ calcined at different temperatures: (a) 6RS-Si-BiVO₄, 500 °C; (b) 6RS-BiVO₄-Si, 550 °C; (c) 6RS-BiVO₄-Si, 600 °C

2.2 SEM 和 BET 分析

图 3 所示为纯水稻秸秆、纯 BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄-500 °C、6RS-Si-BiVO₄-550 °C、6RS-Si-BiVO₄-600 °C 的 SEM 像。由图 3 可见, 纯水稻秸秆(见图 3(a))为纤维层状; 纯 BiVO₄(见图 3(b))为不规则球形, 分

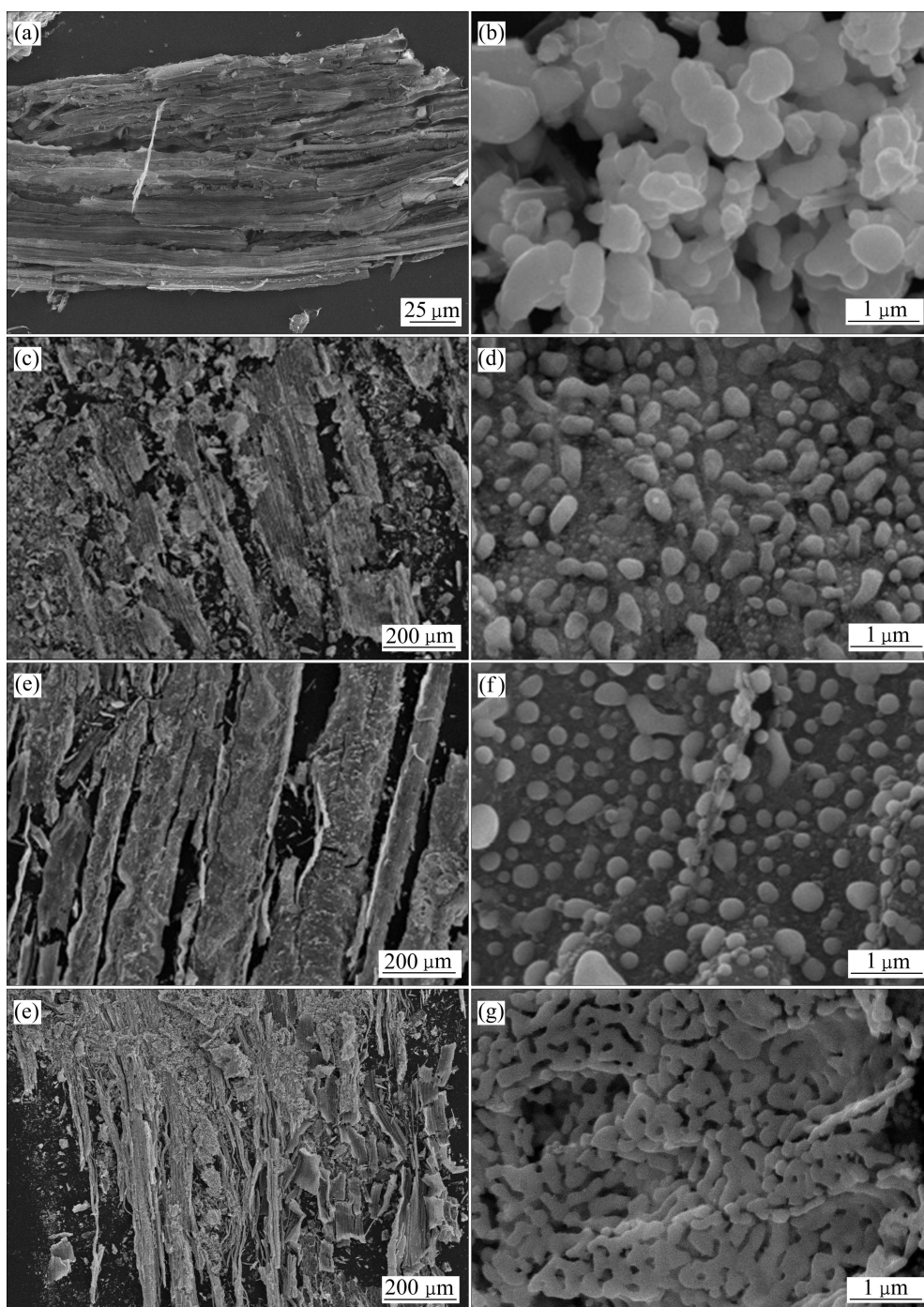


图3 水稻秸秆和 BiVO_4 产物的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of rice stem and BiVO_4 products: (a) Rice stem; (b) BiVO_4 ; (c), (d) $6\text{RS-Si-BiVO}_4-500\text{ }^\circ\text{C}$; (e), (f) $6\text{RS-Si-BiVO}_4-550\text{ }^\circ\text{C}$; (g), (h) $6\text{RS-Si-BiVO}_4-600\text{ }^\circ\text{C}$

布较为均匀, 部分出现团聚现象; 以水稻秸秆为模板制备的系列样品 $6\text{RS-Si-BiVO}_4-500\text{ }^\circ\text{C}$ (见图 3(c), (d))、 $6\text{RS-Si-BiVO}_4-550\text{ }^\circ\text{C}$ (见图 3(e), (f))、 $6\text{RS-Si-BiVO}_4-600\text{ }^\circ\text{C}$ (见图 3(g), (h)) 仍保持水稻秸秆的纤维层状, 且构成纤维层状壁面的 BiVO_4 颗粒出现两种形貌, 部分大的类似球形的颗粒镶嵌在更细心颗粒组成的严密表

面中, 表明样品复制了水稻秸秆的纤维层状。以水稻秸秆为模板制备的系列样品较纯 BiVO_4 颗粒表面光滑, 颗粒小, 推测其比表面积也比未以秸秆为模板制备的样品比表面积大。随着煅烧温度的提高, 样品结晶程度逐渐提高, 颗粒大小逐渐均匀, 形状逐渐变为均匀一致的球状, 由图 3(d)和(f)中可以看出, 样品表

面颗粒大小更为均等, 分布更为均匀, 表面更为光滑。当温度升高到 600 °C 时, 构成层状壁面的颗粒增大, 形成类似蠕虫状形貌。结果表明: 煅烧温度是影响样品颗粒形状、大小以及分布的重要因素, 这与 XRD 分析结果一致。

此外, 实验测得纯 BiVO_4 、5RS-Si- BiVO_4 、6RS-Si- BiVO_4 、7RS-Si- BiVO_4 、6RS-Si- BiVO_4 -500 °C、6RS-Si- BiVO_4 -600 °C 的比表面积分别为 2.09、4.82、5.54、4.70、4.45 和 4.32 m^2/g , 表明以水稻秸秆为模板制备的样品比表面积较未以模板制备的样品大, 适当地提高比表面积能促进催化剂对甲基橙的初始吸附, 因此有利于光催化活性的提高。

2.3 XPS 分析

图 4 所示为 BiVO_4 和 6RS-Si- BiVO_4 的 Si 2p、Bi 4f、V 2p 和 O 1s 高分辨光电子能谱。图 4(a) 所示为 6RS-Si- BiVO_4 样品的 Si 2p 能谱图, 且由 XPS 分析结果表明样品中 Si 含量达 13% 左右(摩尔分数)。Si 的结合能为 103.9 eV, 表明样品中 Si 是以 Si^{4+} 存在^[14]。此外 XPS 谱图中没有其他形式存在的 Si 的结合能峰值

出现。图 4(b) 所示为 BiVO_4 和 6RS- BiVO_4 样品的 Bi 4f 能谱图。其中 $E_b=159.3$ 和 164.5 eV 为 BiVO_4 中 Bi 的结合能, $E_b=159.4$ 和 164.6 eV 分别为 6RS-Si- BiVO_4 中 Bi 的结合能。可以看出, 两样品中的 Bi 均以 +3 价存在, 其结合能几乎没有变化。

图 4(c) 所示分别为 BiVO_4 和 6RS-Si- BiVO_4 样品的 V 2p 能谱图。 BiVO_4 和 6RS-Si- BiVO_4 的 V 2p 结合能分别为: $E_b = 516.1$ 和 516.8 eV 和 $E_b = 516.6$ 和 517.2 eV, 两个峰值分别对应的是 V^{4+} 和 V^{5+} ^[15]。由图 4(c) 可以看出, 以水稻秸秆为模板制备的样品中 V^{4+} 和 V^{5+} 的摩尔比由掺杂前 0.85 增大到 1.18, 这可能是由于 Si^{4+} 的离子半径(0.41 nm)与 V^{5+} 的离子半径(0.59 nm)接近, Si^{4+} 离子较易进入 BiVO_4 晶格, 取代部分 V^{5+} 离子, 以 $\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 的形式存在, 导致电荷不平衡, 从而生成了更多的 V^{4+} 离子^[15]。此外, 电荷不平衡容易引起氧空位的产生, 而氧空位的产生与表面吸附氧有关。由图 4(d) 的 O 1s 的 XPS 图谱可知, BiVO_4 和 6RS-Si- BiVO_4 的 O 1s 结合能分别为: $E_b=529.9$ 和 531.4 eV 和 $E_b=529.6$ 和 530.1 eV, 均出现两个不对称峰, 分别归属为样品中的晶格氧(O_{latt})

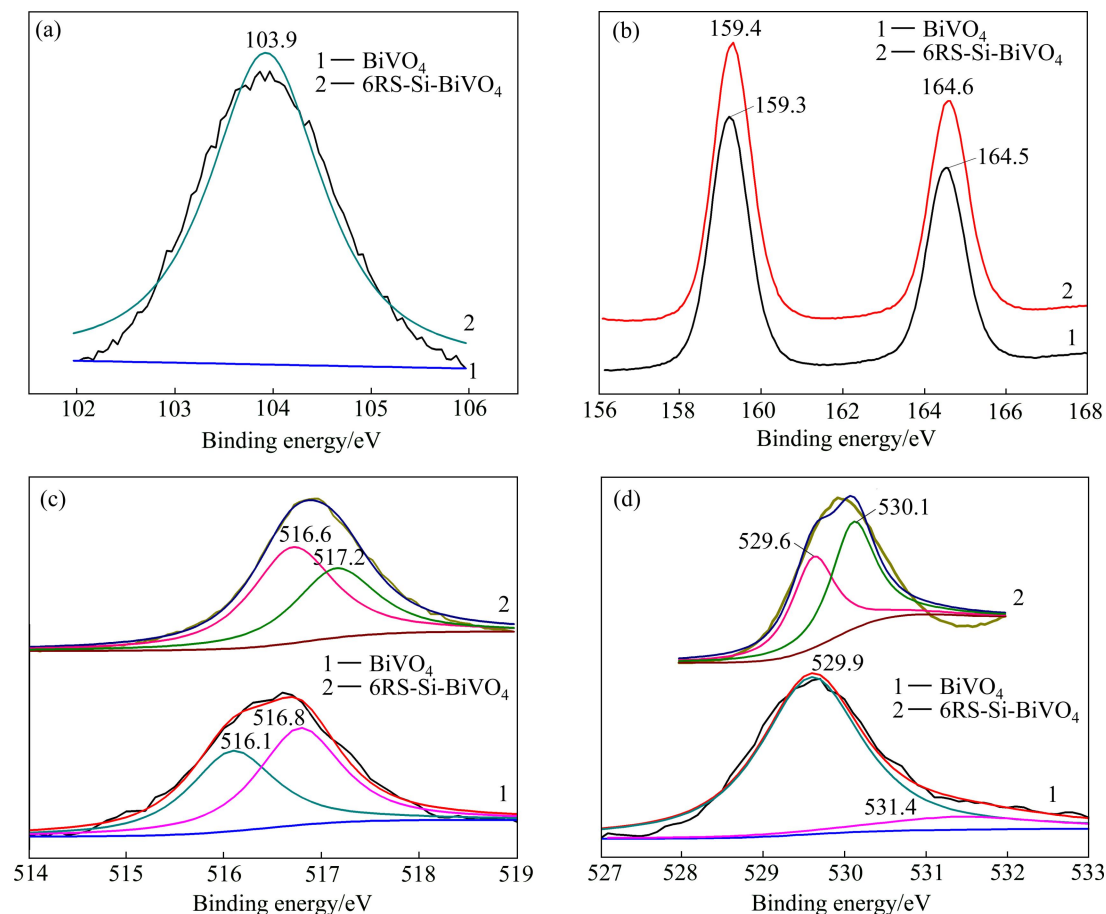


图 4 样品 BiVO_4 和 6RS-Si- BiVO_4 的 Si 2p、Bi 4f、V 2p 和 O 1s XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of BiVO_4 and 6RS-Si- BiVO_4 : (a) Si 2p; (b) Bi 4f; (c) V 2p; (d) O 1s

和表面吸附氧(O_{ads}), 且 O_{ads} 和 O_{latt} 摩尔比由 0.14 增大到 0.32, 表明以水稻秸秆为模板后样品中氧空位增多, 这有利于提高 BiVO₄ 的光催化活性。

2.4 FT-IR 分析

图 5 所示为以不同投加量的秸秆(5、6、7 g)为模板在 550 °C 下煅烧制备的 BiVO₄ 光催化材料(5RS-Si-BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄、7RS-Si-BiVO₄)以及纯 BiVO₄ 的红外光谱。吴景贵等^[16]研究表明: 秸秆主要成分为纤维素、蛋白质、淀粉、糖类和脂类化合物等, 由图 5 可以看出, 在本实验温度下煅烧后, 水稻秸秆中的有机物吸收峰均消失, 表明制备的样品中秸秆有机物均煅烧完全。各 BiVO₄ 样品的波数范围在 500~4000 cm⁻¹, 在 750 cm⁻¹ 处的峰标定为 VO₄³⁻ 的 V—O 振动; 在 480 cm⁻¹ 附近还发现了 Bi—O 振动峰^[17]; 此外, 以水稻秸秆为模板制备的样品在波数为 1100 cm⁻¹ 附近出现的强吸收带属于 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收^[18], 进一步证实以水稻秸秆为模板制备的 BiVO₄ 中有 Si⁴⁺ 存在。

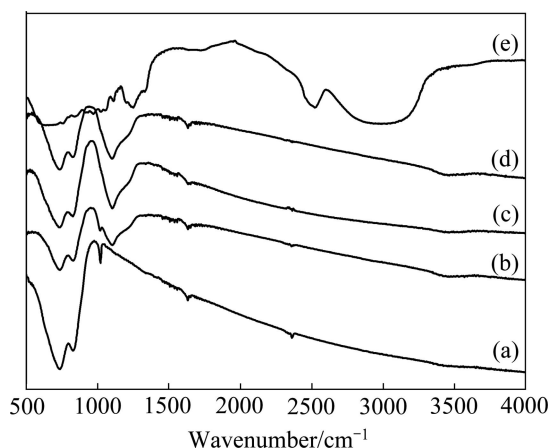


图 5 样品水稻秸秆和 BiVO₄ 产物的红外光谱

Fig. 5 FT-IR absorption spectra of samples calcined at different quantities of RS and different temperatures: (a) BiVO₄; (b) 5RS-Si-BiVO₄, 500 °C; (c) 6RS-Si-BiVO₄, 550 °C; (d) 7RS-Si-BiVO₄, 550 °C; (e) Rice straw

2.5 UV-vis 分析

图 6 所示为在 550 °C 煅烧下以不同使用量的秸秆(5、6、7 g)为模板制备的 BiVO₄ 光催化材料(5RS-Si-BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄、7RS-Si-BiVO₄)的紫外-可见漫反射光谱图。作为一种半导体材料, BiVO₄ 的光吸收边遵循如下公式:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: a 为光吸收系数; ν 为光频率; h 为普朗克常数; A 为常数; E_g 为能带隙。依据式(1)得出光吸收系数 $(ah\nu)^{0.5}$ 对能量 $(h\nu)$ 的关系曲线(见图 6(b)), 并对所得曲线做切线, 当 $ah\nu=0$ 时对应的切线值即为样品的直接禁带宽度。利用 $(Ah\nu)^{0.5}$ 对 $h\nu$ 做图, 利用直线部分外推至横坐标交点, 即为禁带宽度值(其中 A 为紫外可见漫反射中的吸光度)。纯 BiVO₄、5RS-Si-BiVO₄、6RS-Si-BiVO₄、7RS-Si-BiVO₄ 的禁带宽度分别为: 2.24、2.10、2.04、1.96 eV。结果表明: 以水稻秸秆为模板制备的 BiVO₄, 光吸收性能在紫外和可见光范围内明显提高, 且其吸收阈值红移, 禁带宽度减小, 这可能首先由于以秸秆为模板制备的样品晶体粒径减小, 产生量子效应, 从而减少了带隙宽度^[19]; 其次, 水稻中的 Si 掺杂进入 BiVO₄ 晶格中, 产生杂质能级, 从而减小了其带隙宽度^[14], 且随着水稻秸秆用量的增多, 带隙宽度逐渐减小。禁带宽度越小, 电子跃迁到导带所需的能量越小, 其光催化活性越高^[20]。

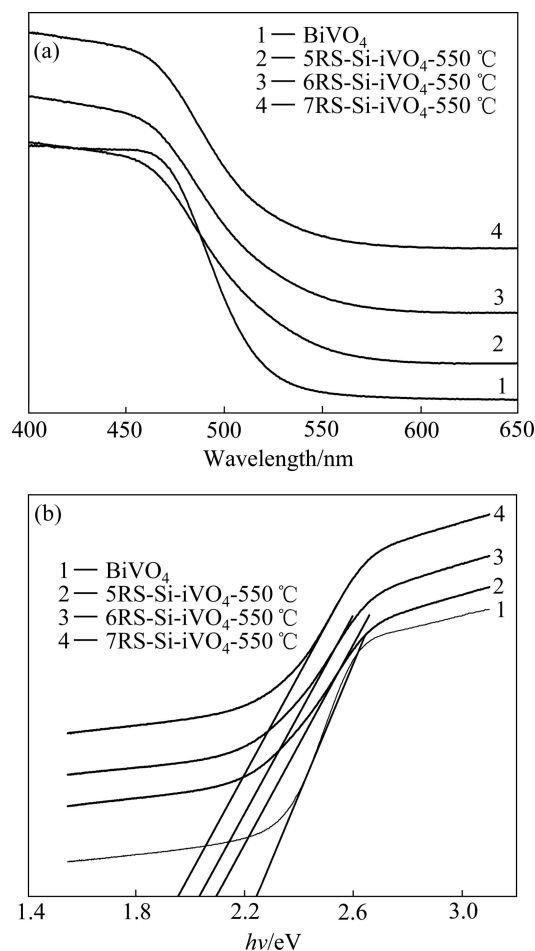


图 6 不同水稻杆使用量制备的样品紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of sample(a) and curves of $(ah\nu)^2-h\nu$ (b)

2.6 光催化实验

本研究在可见光下光催化降解甲基橙溶液评价样品的光催化活性, 结果见图 7 所示。为了对比, 实验中将纯水稻秸秆在相同温度下煅烧的产物也用于对甲基橙溶液光催化降解, 结果表明: 纯水稻秸秆的煅烧产物对甲基橙溶液几乎没有降解效果, 表明水稻秸秆煅烧产物没有光催化活性; 而未以水稻秸秆为模板制备的 BiVO_4 对甲基橙的脱色率在光照 50 min 后达 25.56%, 表明其具有一定的催化活性, 但不显著。当使用水稻秸秆为模板后, 样品的活性均有不同程度提高, 这主要是因为光催化材料的形貌特征对光催化活性有一定的影响^[4], 本实验中以水稻秸秆为模板制备的样品均成功复制了水稻秆的微观层状结构。当水稻秸秆使用量为 6 g 时, 样品 6RS-Si- BiVO_4 对甲基橙的脱色率明显高于 5RS-Si- BiVO_4 和 7RS-Si- BiVO_4 样品对甲基橙的脱色率, 原因是当水稻秸秆投加量较少时(5 g), 钒酸铋前驱体溶液过多, 因此负载在水稻秆表面的凝胶过多, 造成部分 BiVO_4 前驱体并未附着在水稻秆上结晶, 不能复制水稻秆形貌生长; 而当水稻秸秆投加量较多(7 g)时, 样品中 Si 含量可能过多, 从而影响了样品的催化活性^[14]。因此, 最佳的使用量为 6 g。其次, 以水稻秸秆为模板制备的样品晶体粒径较小, 有利于提高催化剂对有机污染物的初始吸附, 这是因为光催化反应主要发生在催化剂的表面, 适当的初始吸附率有利于促进光催化活性的提高^[2]。此外, 从 XRD、XPS 结果中还证实了以水稻秸秆为模板制备的样品中有 Si^{4+} 存在, 且取代了部分 V^{5+} , 从而使得样品

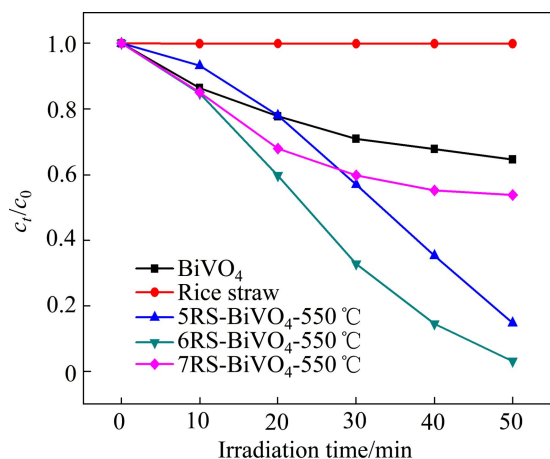


图 7 不同水稻秆使用量制备的样品在 550 °C 可见光光照 5 min 后对甲基橙的降解率

Fig. 7 Methyl orange solution degradation under visible light illumination for 50 min in presence of prepared samples at different RS amounts at 550 °C

中氧空位增多, 而氧空位也是影响光催化活性的重要因素, 它是光生电子的俘获中心, 能有效抑制光生电子-空穴对的复合, 提高量子效率; 同时, 氧空位能够促进 O_2 的吸附, 有利于被俘获的光生电子与吸附氧结合生成 O_2^- , 从而提高光催化活性^[21]; 此外以秸秆为模板制备的样品光吸收发生了红移, 样品的带隙减小, 因此, 电子跃迁到导带所需的能量就越小, 有效降低了光生电子-空穴的复合几率, 进而提高催化剂活性^[20]。

图 8 所示为 6RS- BiVO_4 样品在不同煅烧温度时对甲基橙降解率, 结果表明: 当煅烧温度为 550 °C 时, 样品对甲基橙的去除率在光照 50 min 后达到 93.94%, 明显优于煅烧温度为 500 和 600 °C 样品对甲基橙的去除率, 原因在于煅烧温度对样品的形貌和结晶具有一定的影响, 当温度过低或过高时都不利于样品的催化活性。因此, 最佳的煅烧温度为 550 °C。

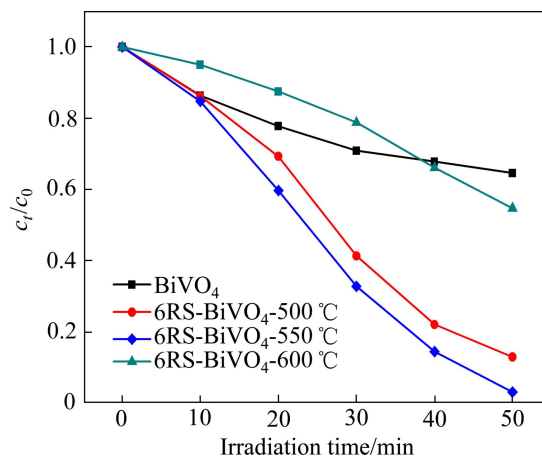


图 8 不同煅烧温度的样品在可见光光照 5 min 后对甲基橙的降解率

Fig. 8 Methyl orange solution degradations under visible light illumination for 50 min in presence of 6RS- BiVO_4 calcined at different temperatures

3 结论

1) 以水稻秸秆为模板和硅源, 采用溶胶-凝胶法在醇溶液中通过络合和缩合反应成功制备 Si- BiVO_4 光催化剂。

2) 以水稻秸秆为模板未改变 BiVO_4 的晶型, 所制备的系列样品均为单斜白钨矿型, 且随着水稻秸秆使用量的增加, 粒径也随之变小。

3) 以水稻秸秆为模板制备的 BiVO_4 均成功复制

了其纤维层状, 样品粒径均较未采用秸秆为模板时小, 秸秆中的 Si 掺杂进入 BiVO_4 晶格中, 取代部分 V^{5+} , 使样品中氧空位增多, 光吸收红移, 禁带宽度变小, 有效提高了 BiVO_4 的光催化活性。

4) 当煅烧温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 秸秆使用量为 6 g 时, RS-BiVO_4 -550 样品对甲基橙的降解率达 93% , 较没有模板的纯 BiVO_4 提高了 68% 。

REFERENCES

- [1] HE R A, CAO S W, ZHOU P, YU J G. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35: 989–1007.
- [2] MURCIA J J, HIDALGO M C, NAVIO J A, ARANA J, DOÑA-RODRÍGUEZ J M. Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO_2 Vs platinum-supported TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150/151: 107–115.
- [3] 刘国聪, 金 真, 张喜斌, 李险峰, 刘 鸿. La 掺杂 BiVO_4 微米球的水热合成和光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 793–801.
LIU Guo-cong, JIN Zhen, ZHANG Xi-bing, LI Jian-feng, LIU Hong. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of La-doped BiVO_4 microspheres[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 793–801.
- [4] 陈 渊, 周科朝, 黄苏萍, 李志友, 刘国聪. BiVO_4 纳米片的水热合成及可见光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1570–1579.
CHEN Yuan, ZHOU Ke-chao, HUANG Su-ping, LI Zhi-you, LIU Guo-cong. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of BiVO_4 nanosheets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1570–1579.
- [5] YAN Y, SUN S F, SONG Y. Microwave-assisted in situ synthesis of reduced graphene oxide- BiVO_4 composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 106–114.
- [6] OBREGÓN S, CABALLERO A, COLÓN G. Hydrothermal synthesis of BiVO_4 : Structural and morphological influence on the photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 117/118: 59–66.
- [7] LI J Q, GUO Z Y, LIU H, DU J, ZHU Z F. Two-step hydrothermal process for synthesis of F-doped BiVO_4 spheres with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 40–45.
- [8] YU J, KUDO A. Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate[J]. Chem Lett, 2005, 34(5): 850–851.
- [9] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X J. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties[J]. Phys Chem B, 2006, 110(6): 2668–2673.
- [10] 蒋海燕, 戴洪兴, 孟 雪, 张 磊, 邓积光, 吉科猛. 单斜 BiVO_4 可见光催化降解甲基橙的形貌效应[J]. 催化学报, 2011, 32(6): 939–949.
JIANG Hai-yan, DAI Hong-xing, MENG Xue, ZHANG Lei, DENG Ji-guang, JI Ke-meng. Morphology-dependent Photocatalytic performance of monoclinic BiVO_4 for methyl orange degradation under visible-light Irradiation[J]. Chin J Catal, 2011, 32(6): 939–949.
- [11] 缪应纯, 何 琼, 李正贤, 赵 殊, 杨国兵. 以稻壳为模板合成 $\text{Co-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 光催化降解染料[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 185–191.
MIU Ying-chun, HE Xiong, LI Zheng-xian, ZHAO Shu, YANG Guo-bing. Synthesis of photocatalytic mesoporous $\text{Co-TiO}_2\text{-SiO}_2$ by rice husk as template and silicon source[J]. Mater Rev, 2010, 24(16): 185–191.
- [12] 秦 云, 姚文华. 滇蔗茅为生物模板的 Co 掺杂 SiO_2 材料的表征及催化性能[J]. 保山学院学报, 2012, 5: 1–5.
QIN Yun, YAO Wen-hua. Characterization of cobalt doped mesoporous silica by the wild sugarcane-grass stems bio-template route and catalytic performance[J]. Journal of Baoshan College, 2012, 5: 1–5.
- [13] 赵晓兵, 王 芳, 钱君超. 以花瓣为模板制备 TiO_2 分层介孔纳米片[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(3): 442–446.
ZHAO Xiao-bing, WANG Fang, QIAN Jun-chao. Preparation of hierarchical mesoporous TiO_2 nanosheet using China rose Petal as template[J]. Chemica Journal of Chinese Universities, 2012, 33(3): 442–446.
- [14] ZHANG X F, QUAN X, CHEN S, ZHANG Y B. Effect of Si doping on photoelectrocatalytic decomposition of phenol of BiVO_4 film under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 914–917.
- [15] WANG M, LIU Q, CHE Y S. Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO_4 synthesized via a sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 548: 70–76.
- [16] 吴景贵, 席时权, 增广赋, 汪冬梅, 姜 岩, 王明辉. 玉米秸秆腐解过程的红外光谱研究[J]. 土壤学报, 1999, 36(1): 91–100.
WU Jing-gui, XI Shi-quan, ZENG Guang-fu, WANG Dong-mei, JIANG Yan, WANG Min-hui. Study on decomposed corn straw residue by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(1): 91–100.
- [17] ZHANG A P, ZHANG J Z. Characterization of visible-light-driven BiVO_4 photocatalysts synthesized via a

- surfactant-assisted hydrothermal method[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 73: 336–341.
- [18] 曹 丰, 李东旭, 管自生. 生物模板法制备具有特殊表面形貌的二氧化硅中空微球[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(3): 501–506.
- CAO Feng, LI Dong-xu, GUAN Zi-sheng. Preparation of Silica Hollow microspheres with special surface morphology biotemplate method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(3): 501–506.
- [19] RAMOS-DELGADO N A, GRACIA-PINILLA M A, MAYA-TREVIÑO L, HINOJOSA-REYES L, GUZMAN-MAR J L, HERNÁNDEZ-RAMÍREZ A. Solar photocatalytic activity of TiO_2 modified with WO_3 on the degradation of an organophosphorus pesticide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 36–44.
- [20] HE F, MA F, LI T, LI G X. Solvothermal synthesis of N-doped TiO_2 nanoparticles using different nitrogen sources, and their photocatalytic activity for degradation of benzene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34: 2263–2270.
- [21] YANG G D, WANG T, YANG B L, YAN Z F, DING S J, XIAO T C. Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO_2 nanocrystals via nonmetal impurity, Ti^{3+} ions and oxygen vacancies[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 287: 135–142.

(编辑 王 超)