

以玉米秸秆为模板制备 N 掺杂 BiVO₄ 及其可见光光催化性能

王 敏¹, 牛 超¹, 董占军², 车寅生¹, 董 多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 110159; 2. 沈阳瑞祥风能设备有限公司, 沈阳 110156)

摘 要: 以六次甲基四胺(C₆H₁₂N₄)为氮源, 玉米秸秆为模板, 采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂 BiVO₄(CS-BiVO₄-xN), 并采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)等表征手段对样品进行表征和分析。在可见光照射下, 通过光催化降解甲基橙溶液评价 N 掺杂对 BiVO₄ 光催化剂活性的影响。结果表明: N 掺杂没有改变 BiVO₄ 的晶型; 掺杂的 N 取代 BiVO₄ 中部分 O, 以 -N-V-O 形式存在, 产生杂质能级, N 掺杂导致 BiVO₄ 表面氧空位增加, 二者协调作用致使禁带宽度变窄, 光吸收带边发生红移, 提高了其活性。以玉米秸秆为模板制备的蜂窝状 BiVO₄, 颗粒分散好, 晶体粒径小, 有效提高了 BiVO₄ 初始吸附能力, 促进了光催化活性; 可见光光照 50 min 时, CS-BiVO₄-12N 样品对甲基橙的脱色率达 80.9%, 较 CS-BiVO₄(25.56%)和 BiVO₄-12N(28.34%)有明显提高。

关 键 词: N 掺杂; 玉米秸秆; BiVO₄; 光催化剂; 甲基橙

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis and Photocatalytic Property of N-doped BiVO₄ via Sol-Gel Method Using Corn Stem as Template

WANG Min¹, NIU Chao¹, DONG Zhan-Jun², CHE Yin-Sheng¹, DONG Duo¹, ZHENG Hao-Yan¹,
YANG Chang-Xiu¹

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Shenyang Ruixiang Wind Energy Equipment Co., Ltd., Shenyang 110156, China)

Abstract: N-doped BiVO₄ photocatalysts (CS-BiVO₄-xN) were successfully prepared by Sol-Gel method taking the corn stem as template and C₆H₁₂N₄ as N source. The samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), Fourier infrared spectrum (FTIR), and UV-Vis absorption spectroscopy (UV-Vis). The photocatalytic activity were investigated by degradation of methyl orange (MO) under visible-light irradiation. The results showed that N doping did not change the crystallinity of the BiVO₄. The doped N replaced some of O atoms in BiVO₄ and formed the -N-V-O band. The synergetic effect of impurity energy levels and oxygen vacancies led to narrower band-gap and red-shift of optical absorption band. Furthermore, the N doped BiVO₄ with honeycomb like structure and smaller crystal sizes was prepared by using corn stem as template, which is beneficial to higher initial MO absorption and better photocatalytic activity. The degradation rate of MO under visible light illumination for 50 min is 80.9% in presence of CS-BiVO₄-12N, which is much higher than those in presence of CS-BiVO₄ (25.56%) and BiVO₄-12N (28.34%).

Key words: N-doped; corn stem; BiVO₄; photocatalyst; methyl orange solution

BiVO_4 是一种能被可见光激发的新型光催化材料,具有无毒、无害、无腐蚀性和可反复使用等特点,在光催化降解有机污染物方面具有广阔的应用前景^[1-3]。但是,纯 BiVO_4 比表面积较小,对有机污染物的吸附能力差,且电子-空穴对较难分离,导致其光催化活性较低^[4-6]。

非金属 N 掺杂光催化材料,可以引起带隙窄化和光吸收带边红移,有效地减少光生电子和空穴的复合,不同程度地改善其可见光活性^[7-12]。但是采用传统方法制备的非金属离子掺杂可见光响应光催化剂,在光催化活性、光吸收效率和吸附性能等方面还不甚理想。有研究表明,采用生物模板法对光催化剂进行形貌调控,可以有效地提高光催化性能^[13-16]。本课题组以玉米秸秆为模板,采用溶胶-凝胶法制备 FeVO_4 , 结果显示: 550°C 煅烧 4 h 时制备的样品成功复制了玉米秸秆的微观片状结构,在 18 W 荧光灯下光照 12 h 对甲基橙溶液的脱色率达 80% 左右,较未以模板制备的 FeVO_4 提高 34% 左右^[13]。李巧玲等^[14]以羽状网脉的洋槐树叶为模板制备的网状 TiO_2 光催化材料,网孔直径约为 5~10 μm ,对甲基橙的降解率比 TiO_2 粉末提高了 37.2%。

本研究结合 N 掺杂和生物模板法,采用玉米秸秆为模板,以溶胶-凝胶法制备了 N 掺杂 BiVO_4 光催化剂,采用 XRD、XPS、SEM、FT-IR 及 UV-Vis 等技术对催化剂进行表征和分析,系统研究了 N 掺杂和生物模板结合对 BiVO_4 微观结构、晶体结构、光吸收性能及光催化活性的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用溶胶-凝胶法,以玉米秸秆为模板,柠檬酸作为螯合剂, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 作为源物质。按照金属离子与柠檬酸的摩尔比例为 1:2,将柠檬酸加入到预先用适量稀硝酸溶解的 50 mL 硝酸铋溶液中,得到 A 液;将柠檬酸加入已溶解的 50 mL 偏钒酸铵溶液,得到 B 液。将 A 液缓慢倒入 B 液中,加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 至 6.5~7。再加入适量六次甲基四胺($n(\text{N})/n(\text{Bi})$ 分别为 0、8%、10%、12% 和 14%),并在 80°C 下持续搅拌、蒸发,最后得到深蓝色钒酸铋前驱体溶液。然后将预先准备好的片状玉米秸秆浸入到前驱体溶液中(玉米秸秆去皮后,切成 1 cm 长的圆柱体,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),待前驱体溶液全部浸入秸秆后取出,转

移到滤纸上吸附多余溶液。然后在空气中干燥一定时间,再放入烘箱中 80°C 烘干。将烘干的样品用标记好的坩埚装好,放入马弗炉中进行 550°C 煅烧,得到以玉米秸秆为模板的系列 N 掺杂 BiVO_4 样品。根据实验中 N 的投料量,样品分别记为: CS-BiVO_4 、 $\text{CS-BiVO}_4\text{-8N}$ 、 $\text{CS-BiVO}_4\text{-10N}$ 、 $\text{CS-BiVO}_4\text{-12N}$ 和 $\text{CS-BiVO}_4\text{-14N}$ 。

为了对比,实验制备了不用模板的纯 BiVO_4 及 N 加入量为 12% (摩尔比) 的 $\text{BiVO}_4\text{-12N}$ 。

1.2 光催化实验

向 250 mL 烧杯中加入 50 mL 浓度为 15 mg/L 的甲基橙溶液和 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。磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态。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((型号: UPG-320, λ : 400~1100 nm, 厚: 2 mm),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。在实验过程中保持磁力搅拌,每隔 10 min 取样一次,静置片刻,取其上层清液用 $\phi 45$ μm 滤膜过滤后在紫外-可见分光光度仪上测其吸光度($\lambda_{\text{max}} = 452$ nm),根据吸光度计算甲基橙的脱色率 $D\%$ 。

1.3 样品表征

利用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 40 kV, 100 mA, $\lambda = 0.15418$ nm) 来分析催化剂的晶相。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。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。用 Hitach 1800 紫外-可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)吸收光谱仪测定催化剂的紫外-可见吸收光谱。采用英国 VG 公司 MULTILAB2000 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,对样品进行校正,从而确定元素的结合能;紫外-可见漫反射(DRS)采用日本 Hitach 1800 紫外-可见吸收光谱仪,积分球, BaSO_4 为背底,扫描速度为 200 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

BiVO_4 主要有三种晶型,分别为:单斜白钨矿型、四方白钨矿型和四方锆石型,其中单斜白钨矿型 BiVO_4 具有较好的光催化活性。图 1 为 CS-BiVO_4 以及不同 N 掺杂量的 $\text{CS-BiVO}_4\text{-xN}$ 及 $\text{BiVO}_4\text{-12N}$

样品的 XRD 图谱。由图 1 可见, N 掺杂对 BiVO₄ 的晶型没有影响, 制备的系列样品均属于单斜白钨矿型, 与标准单斜晶型 BiVO₄(JCPDS 83-1699)一致, 且未出现杂质相。

根据 Scherrer 公式, 由(121)晶面计算得出的粒径尺寸见表 1。由表 1 可知, N 掺杂后 CS-BiVO₄ 系列样品的晶粒粒径较未掺杂 N 稍有减小, 其中样品 CS-BiVO₄-12N 的晶粒粒径最小。而不用模板制备的 BiVO₄-12N 的晶体粒径长大, 说明以玉米秸秆为模板可以抑制晶体粒径变大, 这将有利于样品光催化活性的提高。此外, 由图 1 可以看出, 不用模板和以秸秆为模板制备的 N 掺杂样品, XRD 图谱均往小角度偏移, 说明 N 已掺入 BiVO₄ 中。

2.2 SEM 分析

图 2 为 CS-BiVO₄、BiVO₄-12N 以及不同 N 掺杂量的 CS-BiVO₄-N 的 SEM 照片。由图 2 可见, 纯玉米秸秆为不规则蜂窝状; 以玉米秸秆为模板制备的纯 BiVO₄ 及不同 N 掺杂量的系列样品均很好地复制了玉米秸秆的蜂窝状。由图 2 可以看出 N 掺杂前后对其形貌有一定的影响, 掺杂前组成蜂窝状壁面

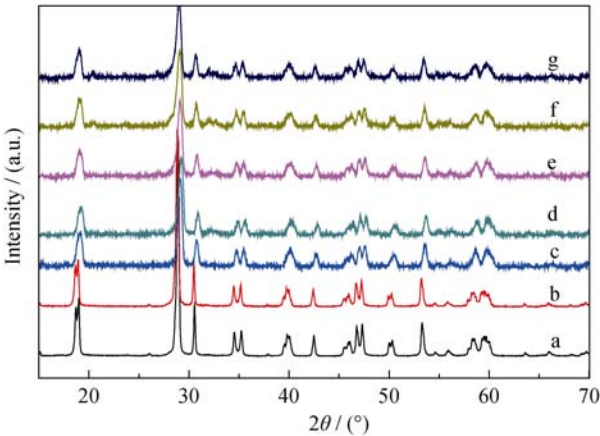


图 1 不同 BiVO₄ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of different BiVO₄ samples
(a) BiVO₄; (b) BiVO₄-12N; (c) CS-BiVO₄; (d) CS-BiVO₄-8N; (e) CS-BiVO₄-10N; (f) CS-BiVO₄-12N; (g) CS-BiVO₄-14N

表 1 样品的结构性能参数
Table 1 Structure and properties of samples

Sample	D/nm	MO absorption amount	Band gap /eV
BiVO ₄	49	0.6%	2.36
CS-BiVO ₄	25	3.2%	2.19
CS-BiVO ₄ -8N	25	4.0%	2.18
CS-BiVO ₄ -10N	24	5.5%	2.16
CS-BiVO ₄ -12N	23	6.6%	2.14
CS-BiVO ₄ -14N	24	6.0%	2.10
BiVO ₄ -12N	27	1.2%	2.23

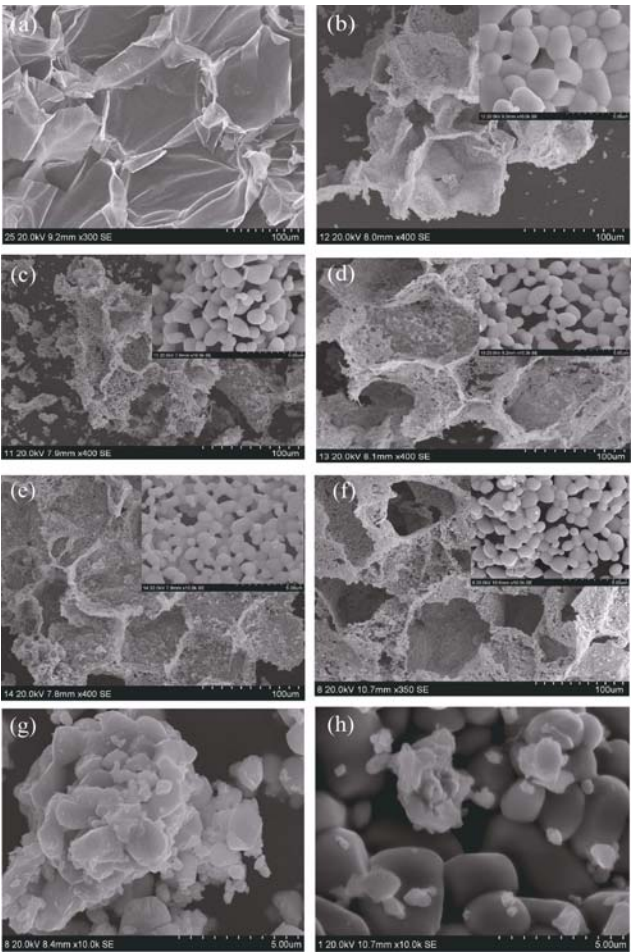


图 2 不同 BiVO₄ 样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of different BiVO₄ samples
(a) Corn stem; (b) CS-BiVO₄; (c) CS-BiVO₄-8N; (d) CS-BiVO₄-10N; (e) CS-BiVO₄-12N; (f) CS-BiVO₄-14N; (g) BiVO₄; (h) BiVO₄-12N

上的颗粒类似于六面体结构, 但掺杂后颗粒逐渐变为类似于球状的小颗粒, 大小不均匀, 且掺杂 N 后颗粒尺寸有减小趋势, 这与前述 XRD 表征的结果一致。而不用模板制备的 BiVO₄-12N, 其颗粒形貌不规则, 大小不均匀, 有明显的团聚现象, 比以玉米秸秆为模板制备的系列样品的颗粒大。这说明以玉米秸秆为模板制备 BiVO₄ 时, 可以有效地改善 N 掺杂 BiVO₄ 的颗粒分布, 减小颗粒团聚尺寸, 有利于样品比表面积的增大。而光催化反应主要发生在催化剂的表面, 适当提高比表面积能较好地吸附有机物, 从而有利于加速光催化反应^[17]。实验测定了样品对甲基橙的初始吸附率, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 以玉米秸秆为模板制备的样品初始暗吸附率均高于不用模板制备的样品, 且随着 N 掺杂量增大, 吸附率也逐渐增加。

2.3 XPS 分析

图 3 为 CS-BiVO₄ 和 CS-BiVO₄-12N 的 N1s、Bi4f、V2p 和 O1s 高分辨光电子能谱。图 3(A)为

CS-BiVO₄-12N 样品的 N1s 能图谱, 由图可知 N 成功掺入 BiVO₄, N 结合能为 399.3 eV, 说明 N 可能以取代晶格氧的形式进入到晶格之中^[12]。此外, XPS 图谱中没有其他形式存在的 N 的结合能峰出现。图 3(B)分别为 CS-BiVO₄ 和 CS-BiVO₄-12N 样品的 Bi 4f 能图谱, 其中 159.3 和 164.5 eV 对应掺杂前 Bi 的结合能, 159.1 和 164.4 eV 对应掺杂后 Bi 的结合能, 由此可以看出, 掺杂前后 Bi 均以+3 价存在, 其结合能变化较小。

图 3(C)分别为 CS-BiVO₄ 和 CS-BiVO₄-12N 样品的 V2p 能图谱, 其中 516.1 和 516.8 eV 对应掺杂前 V2p 的结合能, 516.6 和 517.2 eV 对应掺杂后 V2p 的结合能, 两个峰值分别对应的是 V⁴⁺和 V⁵⁺^[12]。由图 3(C)可以看出, N 掺杂后 V⁴⁺/V⁵⁺的摩尔比由掺杂前 0.85 增大到 1.18。根据电荷平衡原则, 可能由于 N³⁻取代 O²⁻形成了-N-V-O 结构, 引起电荷的不平衡, 使得电子移向 V⁵⁺而生成了更多的 V⁴⁺。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 3(D)的 O1s 的 XPS 图谱可知, 掺杂前样品在 529.9 和 531.4 eV, 掺杂后样品在 529.9 和 530.6 eV 出现两个不对称峰, 分别归

属为样品 Bi-O 键中的晶格氧(O_{latt})和表面吸附氧(O_{ads})^[12], 且 O_{ads}/O_{latt} 摩尔比由掺杂前 0.14 增大到掺杂后 0.32, 说明 N 掺杂后样品中氧空位增多, 这将有利于提高 BiVO₄ 的光催化活性。

2.4 FT-IR 分析

图 4 为玉米秸秆、纯 BiVO₄、CS-BiVO₄ 及掺不同 N 量 CS-BiVO₄-xN 样品在常温下 4000~500 cm⁻¹ 范围内的红外光谱图。秸秆主要成分为纤维素、蛋白质、淀粉、糖类和脂类化合物等, 其红外光谱图中, 在 3420 cm⁻¹ 附近峰源于形成氢键的羟基的伸缩振动, 这部分羟基一部分为秸秆中碳水化合物(纤维素、半纤维素、淀粉和单糖等)的成分, 另一部分为样品中含有的水分中的羟基。另外, 该峰还包括氨基酸中的 N-H 伸缩振动的吸收。2933~2848 cm⁻¹ 附近峰源于-CH₂ 基团的 C-H 伸缩振动吸收, 1735 cm⁻¹ 附近峰源于羧酸酯类化合物和酮类化合物的 C=O 伸缩振动吸收, 1628~1600 cm⁻¹ 附近峰源于水分子形成氢键的变形振动和有机羧酸盐 COO⁻ 反对称伸缩振动的吸收^[13], 1054 cm⁻¹ 附近为 Si-O 伸缩。说明玉米秸秆中含有纤维素等碳水化合物、蛋白质和酰胺化合物以及少量的硅氧化合物等。从

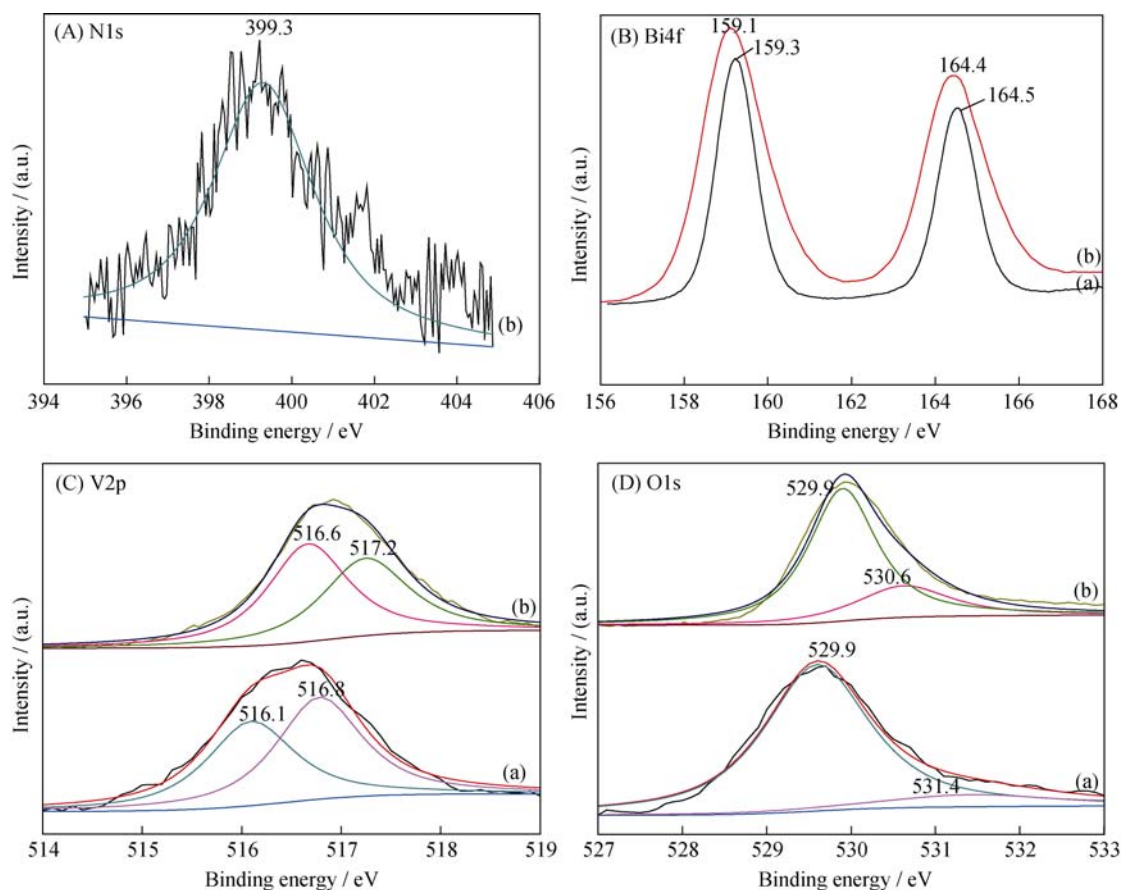


图3 样品 CS-BiVO₄ (a) 和 CS-BiVO₄-12N (b) 的 N 1s (A)、Bi 4f (B)、V 2p (C) 和 O 1s (D) 的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of N 1s (A), Bi 4f (B), (C) V 2p and (D) O 1s for sample CS-BiVO₄ (a) and CS-BiVO₄-12N (b)

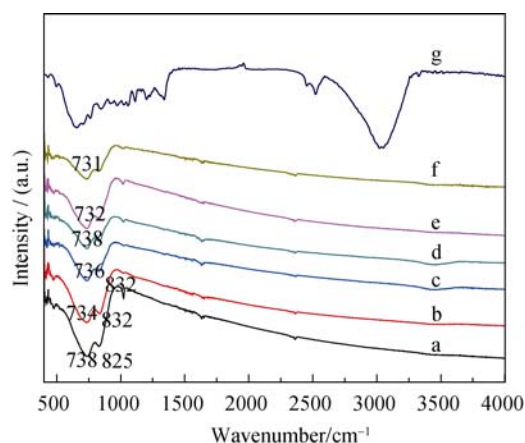
图 4 不同 BiVO₄ 样品的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR absorption spectra of different BiVO₄ samples (a) BiVO₄; (b) CS-BiVO₄; (c) CS-BiVO₄-8N; (d) CS-BiVO₄-10N; (e) CS-BiVO₄-12N; (f) CS-BiVO₄-14N; (g) Corn-stem

BiVO₄ 样品谱图可以看出, 经煅烧后, 秸秆有机物吸收峰均消失, 说明秸秆已煅烧完全, 这和前述 XRD 表征结果一致。由图 4 可以看出, 所有 BiVO₄ 样品在 475 cm⁻¹ 附近均有振动峰, 此振动峰为 Bi-O 振动峰; 在 736~744 cm⁻¹ 和 840~845 cm⁻¹ 附近有振动峰, 此振动峰为单斜钒酸铋 V-O 的变形弯曲振动和对称伸缩振动所引起的振动峰^[18]; 掺杂 N 后, Bi-O 振动峰几乎未发生变化, 说明 N 掺杂对 Bi-O 影响较小。但 736~744 cm⁻¹ 和 840~845 cm⁻¹ 附近的峰却随着 N 掺杂量的增加发生位移, 说明掺杂 N 对 V-O 有影响, 这与前述 XPS 分析结果一致。

2.5 UV-Vis 分析

图 5(a)为纯 BiVO₄、BiVO₄-12N、CS-BiVO₄ 以及不同 CS-BiVO₄-N 样品的紫外-可见漫反射光谱, 由图可以看出, 所有样品在可见光区域均有较好的吸收性能, 掺杂 N 后样品在可见光区吸光性能明显好, 在 500 nm 附近出现了强吸收带。并且, N 掺杂后样品的光吸收均出现了不同程度的红移。这是因为 N 掺杂可使 N2p 轨道与 BiVO₄ 晶格中 O1s 轨道发生重叠形成新的价带, 价带位置向导带位置位移, 禁带宽度变窄, 电子在光激发下由价带跃迁到导带的能量降低, 因而发生红移。作为一种半导体材料, BiVO₄ 的光吸收边遵循如下公式:

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

式中: α 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 $(\alpha h\nu)^2$ 对能量 $h\nu$ 的关系曲线(见图 5(b)), 并对所得曲线做切线, $\alpha h\nu=0$ 时对应的切线值即为样品的直接禁带宽度。CS-BiVO₄、CS-BiVO₄-8N、CS-BiVO₄-10N、CS-BiVO₄-12N、CS-BiVO₄-14N 和 BiVO₄-12N

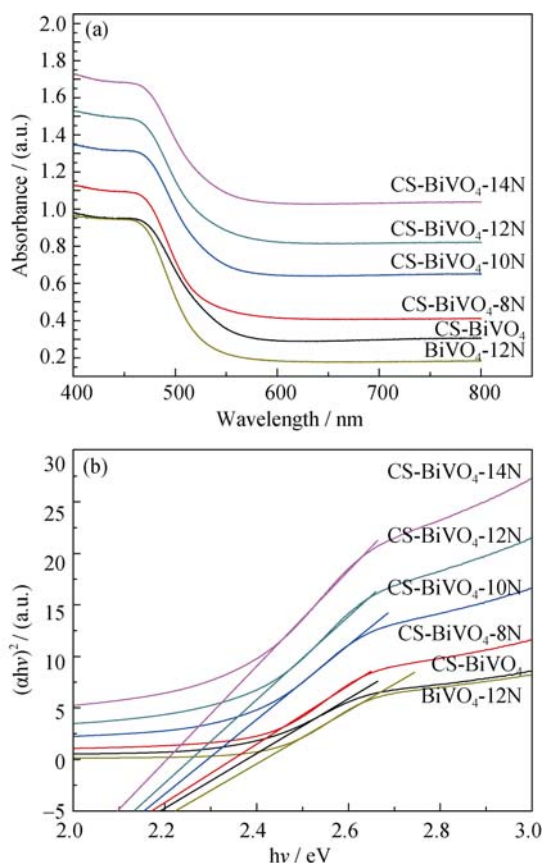


图 5 不同 BiVO₄ 样品紫外-可见吸收光谱图(a)和光吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 对能量 $h\nu$ 的关系曲线(b)

Fig. 5 UV-vis spectra (a) and relation between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ (b) of different BiVO₄ samples

的禁带宽度分别为: 2.19、2.18、2.16、2.14、2.10 和 2.23 eV。结果表明: CS-BiVO₄-xN 系列样品的禁带宽度比纯 BiVO₄、BiVO₄-12N 和 CS-BiVO₄ 的禁带是由于 N 掺杂在价带底形成了新的能级使得禁带宽度变窄^[19], 而较窄的禁带宽度使电子从价带跃迁到导带所需的能量更小, 从而有利于光催化活性提高。

2.6 光催化活性分析

在模拟可见光照射下, 将甲基橙作为目标产物, 通过其脱色率来评价不同 N 掺杂量对 BiVO₄ 光催化活性的影响, 结果如图 6 所示。结果表明: 以玉米秸秆为生物模板制备的 BiVO₄(CS-BiVO₄)在可见光照射 50 min 后对甲基橙的脱色率达 25.56%, 说明对甲基橙有一定的脱色效果; 在此基础上掺杂不同量的 N 后, 其活性得到有效提高, 当 N 投料量为 12%(CS-BiVO₄-12N)时, 光照 50 min 后对甲基橙的脱色率达 80.9%, 比未掺杂的样品(CS-BiVO₄)提高了 55%。说明掺杂 N 有效提高了 BiVO₄ 的光催化活性, 且当 N 投料量为 12%时效果最佳, 低于最佳掺杂量时, 随着掺杂量提高其活性也逐渐提高; 但继续提高掺杂量时, 其活性开始下降。此外, 为了对比

玉米秸秆对样品活性的影响,实验还制备了未以玉米秸秆为模板,在最佳掺杂量制备的 $\text{BiVO}_4\text{-12N}$,对甲基橙的脱色率 50 min 后仅 28.34%,说明以玉米秸秆为模板的基础上进行 N 掺杂能有效提高 BiVO_4 的光催化活性。

同时探讨了不同样品对甲基橙可见光降解反应动力学。为此,先假设甲基橙的降解为一级反应^[12],则其速率方程可表达为: $-\ln(C_t/C_0) = kt$, 其中 C_0 为 MO 初始浓度, C_t 为任意时刻浓度。对图 6 的数据结果以 $-\ln(C_t/C_0) \sim t$ 关系曲线表示(见图 7),由图 7 可知,所拟合的 $-\ln(C_t/C_0) \sim t$ 关系曲线为直线,其线性相关系数 R 均大于 0.98,说明催化剂光降解遵从一级反应动力学规律。由于一级光催化降解反应的动力学常数与其光催化活性呈正相关性^[12],因此在确定的实验条件下,催化剂的光催化活性大小顺序为

$\text{CS-BiVO}_4\text{-12N} > \text{CS-BiVO}_4\text{-14N} > \text{CS-BiVO}_4\text{-10N} > \text{CS-BiVO}_4\text{-8N} > \text{CS-BiVO}_4 > \text{BiVO}_4\text{-12N} > \text{BiVO}_4$ 。随着 N 掺杂量增加,样品的活性逐渐增强,但当超过最佳掺杂量(投料量为 12%)后,样品的活性逐渐下降,这是由于 N 掺杂后新形成的能级与 BiVO_4 能级形成复合能级结构,两者价带电势差可使 BiVO_4 价带光生空穴向新形成能级迁移,从而降低了光生电子-空穴复合几率,进而提高催化剂活性;当 N 掺杂量增加时,新形成的能级向高能级方向移动,禁带宽度减小,从而使跃迁到导带上的电子容易与新能级上的空穴复合,即 N 掺杂量过大时新形成能级成为电子-空穴的复合中心,从而使催化剂活性降低^[20]。此外,掺杂 N 后样品表面形成了较掺杂前量多的氧空位。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;而且,氧空位能够促进 O_2

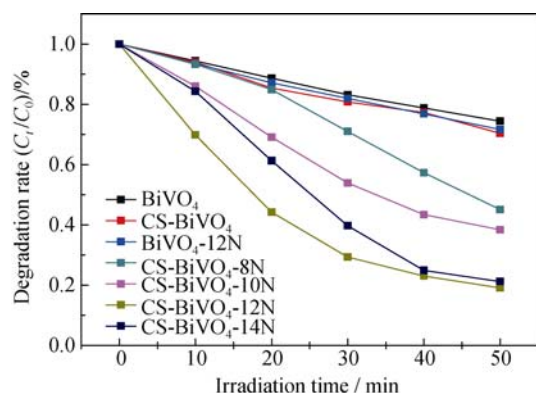


图 6 各样品对甲基橙的光催化降解率

Fig. 6 MO degradation under visible light illumination for 50 min in the presence of as-prepared photocatalysts

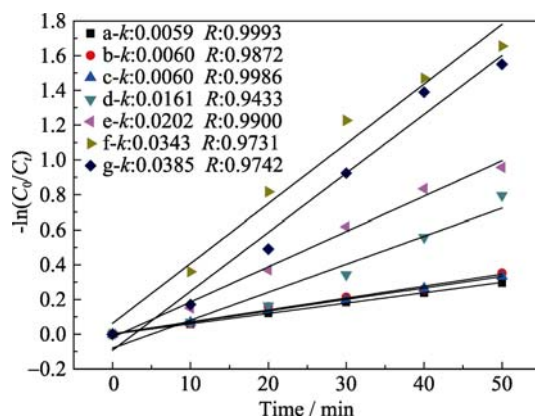


图 7 催化剂的 $-\ln(C_t/C_0)$ 与可见光照射时间 t 的关系

Fig. 7 $-\ln(C_t/C_0)$ as a function of t on the catalysts by visible light irradiation

(a) BiVO_4 ; (b) CS-BiVO_4 ; (c) $\text{BiVO}_4\text{-12N}$; (d) $\text{CS-BiVO}_4\text{-8N}$; (e) $\text{CS-BiVO}_4\text{-10N}$; (f) $\text{CS-BiVO}_4\text{-12N}$; (g) $\text{CS-BiVO}_4\text{-14N}$

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,采用玉米秸秆为模板制备的样品晶体粒径小,颗粒较分散,对甲基橙溶液的初始吸附率增高,是其活性较掺杂相同量 N 的 $\text{BiVO}_4\text{-12N}$ 样品活性高的原因。

3 结论

1) 以玉米秸秆为模板制备的 BiVO_4 均成功复制了玉米秸秆的蜂窝状结构,制备的样品颗粒均较不用模板时制备的样品小,且颗粒分散性好,有效提高了 BiVO_4 初始吸附能力,促进了光催化活性;

2) 以 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 为氮源,玉米秸秆为模板,利用溶胶-凝胶法制备了不同 N 掺杂的 BiVO_4 光催化剂。掺杂 N 未改变 BiVO_4 的晶型,均为单斜白钨矿型,但随着 N 掺杂量的增加,粒子逐渐变小,粒径也随之减小;

3) 掺杂的 N 取代 BiVO_4 中部分 O,以-N-V-O 形式存在,产生杂质能级,N掺杂导致 BiVO_4 表面氧空位增加,二者协调作用致使禁带宽度变窄,光吸收带边发生红移,提高了其活性,减小了 BiVO_4 晶体粒径,增大了比表面积,有效提高了其活性。

4) 可见光光照 50 min 后, $\text{CS-BiVO}_4\text{-12N}$ 样品对甲基橙的脱色率达 80.9%,比 CS-BiVO_4 (25.56%) 提高了 55.34%,比 $\text{BiVO}_4\text{-12N}$ (28.34%) 提高了 52.56%。

参考文献:

- [1] LAI H F, CHEN C C, CHANG Y K, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of thiobencarb over BiVO_4 driven by visible light: Parameter and reaction pathway investigations. *Separ. Pu-*

- rif. Tech.*, 2013, **122**: 78–86.
- [2] XIAO Q, GAO L, ZHANG X. Synthesis and characterization of highly visible-light active monoclinic mesoporous BiVO₄. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(12): 1256–1260.
- [3] GAO X M, FU F, WU Y F, *et al.* Preparation of Co-BiVO₄ photocatalyst and its application in the photocatalytic oxidative thiophene. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1073–1078.
- [4] LIU G C, JIN Z, ZHANG X B, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of Cu-doped BiVO₄ microsheets. *Journal of Inorganic Materials*. 2013, **28**(3): 287–294.
- [5] LAI K R, ZHU Y T, LU J B, *et al.* Synergistic effects of codopants on photocatalytic O₂ evolution in BiVO₄. *Solid State Sciences*, 2013, **24**: 79–84.
- [6] CASTILLO, NIKOLA C. HEEL ANDRE, GRAULE THOMAS, *et al.* Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO₄ with visible-light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, **95**: 335–347.
- [7] LI S H, EIJI YAMASUE, HIDEYUKI OKUMURA, *et al.* Effect of oxygen and nitrogen concentration of nitrogen doped TiO_x film as photocatalyst prepared by reactive sputtering. *Appl. Catal. A: Gener.*, 2009, **371**: 179–190.
- [8] RAO Z P, WAN J, FENG J H, *et al.* Preparation of nano-scaled TiO_{2-x}N_x photocatalyst by PEALD *in-situ* doping. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(7): 691–695.
- [9] LU Y G, YANG Y C, YE Z X, *et al.* Preparation and visible light responsive photocatalytic activity of nitrogen-doped Bi₂O₃ photocatalyst. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(6): 643–648.
- [10] Sun J H, Qiao L P, Sun S P, *et al.* Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **155**: 312–319.
- [11] CHEN S F, LIU X Q, LIU Y Z, *et al.* The preparation of nitrogen-doped TiO_{2-x}N_x photocatalyst coated on hollow glass microbeads. *Appl. Surface Sci.*, 2007, **253**: 3077–3082.
- [12] Wang M, Liu Q, Che Y S. *et al.* Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO₄ synthesized via a Sol-Gel method. *J. Alloys Compd.*, 2013, **548**: 70–76.
- [13] WANG M, LUAN H Y, TONG Y, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of FeVO₄ photocatalyst by corn stalk template method. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2012, **31**(6): 1–5.
- [14] LI J Q, LI Q L, ZHAO J, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of reticular TiO₂ by leaf template Method. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **68**(18): 1845–1849.
- [15] ZHOU W J, HE W, MA J Y, *et al.* Biosynthesis of mesoporous organic–inorganic hybrid Fe₂O₃ with high photocatalytic activity. *Mater. Sci. Engi. C*, 2009, **29**: 1893–1896.
- [16] DONG Q, SU H L, ZHANG D, *et al.* Synthesis of hierarchical mesoporous titania with interwoven networks by eggshell membrane directed sol-gel technique. *Micro. Mesopo. Mater.*, 2007, **98**: 344–351.
- [17] YAN Y, SUN S F, SONG Y, *et al.* Microwave-assisted *in situ* synthesis of reduced graphene oxide-BiVO₄ composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. *J. Hazard. Mater.*, 2013, **250–251**: 106–114.
- [18] ZHANG A P, ZHANG J Z. Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, **73**: 336–341.
- [19] LIU S X, CHEN X Y, CHEN X. Preparation of N-doped visible-light response nanosize TiO₂ photocatalyst using the acid-catalyzed hydrolysis method. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, **27**(8): 697–702.
- [20] HAO D, JIANG C H, YANG Z M, *et al.* The preparation of N-doped TiO₂ and its photocatalytic property. *Chin. J. Mater. Reseach*, 2013, **27**(3): 247–251.
- [21] WANG J P, WANG Z Y, HUANG B B, *et al.* Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. *Appl. Mater. Interf.*, 2012, **4**: 4024–4030.